6,6-DIAMINO-FULVENE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Gerhild Salamon
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0047

6,6-DIAMINO-FULVENE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Gerhild Salamon
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 19. Juni 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1969
Berichterstatter: Professor Dr. K. Hartke
Mitberichterstatter: Professor Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Horst Böhme geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie in Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Klaus Hartke.

Für die stets wohlwollende Hilfe und großzügige Unterstützung möchte ich Herrn Professor Böhme und Herrn Professor Hartke an dieser Stelle herzlich danken.
Herrn Dr. U. Scheidegger der Firma Varian AG Zürich danke ich für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsübersicht

Seite

Theoretischer Teil

Einleitung 1

Darstellung von tetrasubstituierten Thioharnstoffen 6

Methylierung der tetrasubstituierten Thioharnstoffe 9

Umsetzung der S-methylierten Isothiuronium-jodide mit Cyclopentadienyl-natrium 13

Kondensation von Cyclopentadien mit Chlorformamidinium-chloriden 22

Darstellung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulvenen mit stark elektronegativen Substituenten im 5-Ring 27

a) ausgehend von entsprechend substituierten Cyclopentadienyl-salzen und Chlorformamidinium-chloriden 28

b) durch direkte elektrophile Substitution von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven 44

Rotationsbehinderung an substituierten 6,6-Bis-dimethylamino-fulvenen 60

Zusammenfassung 72

Experimenteller Teil

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	77
N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-thioharnstoff (15a)	78
N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-thioharnstoff (16a)	79
N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-thioharnstoff (17a)	80
N,N'-Bis-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18a)	81
N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18b)	81
N,N-Dimethyl-N'-pentamethylen-S-methyl-isothiuronium-jodid (18d)	82
N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18f)	83
N,N-Diäthyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18g)	83
N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18h)	84
N,N,N',N'-Tetraisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18i)	85
N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18l)	85
N,N,N',N'-Tetraphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18m)	86
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 6,6-Diamino-fulvene aus S-methylierten Isothiuronium-jodiden	87
6,6-Bis-morpholino-fulven (21a)	88
6-Dimethylamino-6-morpholino-fulven (21b)	88
6,6-Bis-piperidino-fulven (21c)	89
6-Dimethylamino-6-piperidino-fulven (21d)	90
6,6-Bis-diäthylamino-fulven (21e)	91

6-Dimethylamino-6-diisopropylamino-fulven (21f) 92

6-Diäthylamino-6-diisopropylamino-fulven (21g) 93

6,6-Bis-methylisopropylamino-fulven (21h) 93

6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulven (21i) 94

6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (21k) 95

6,6-Bis-diphenylamino-fulven (21l) 96

6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) aus Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) 97

6,6-Bis-piperidino-fulven (21c) aus N,N,N',N'-Bis-pentamethylen-chlorformamidinium-chlorid (23b) 98

6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulven (21i) aus N,N,N'-Trimethyl-N'-phenyl-chlorformamidinium-chlorid (23c) 98

6-Dimethylamino-6-methylmercapto-fulven (26) aus N,N-Dimethyl-methylmercapto-formamid-chlorid (25) 99

6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b) 99

6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c) 101

6,6-Bis-dimethylamino-3-cyano-fulven (37) 102

Elektrophile Substitutionsreaktionen mit 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) 103

6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c) 107

1-Dimethylamino-6-formyl-2H-cyclopenta [d] pyridazin (48) 108

6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a) 109

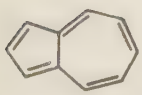
6-Bis-dimethylamino-methyliden-cyclopenta [d] pyridazin (49) 110

Anhang 111

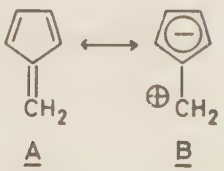
Theoretischer Teil

Einleitung

In neuerer Zeit haben nichtbenzoide aromatische Verbindungen vielfaches Interesse gefunden. Zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen wurden an ihnen durchgeführt, wobei vor allem den Beziehungen zwischen Struktur und aromatischem Charakter besondere Aufmerksamkeit galt. Für eine systematische Untergliederung dieser Stoffklasse lassen sich verschiedene Gesichtspunkte heranziehen. So können beispielsweise alle cyclisch konjugierten Verbindungen mit $(2n + 2)$ π-Elektronen zusammengefaßt werden, für die die Hückel-Regel aromatische Eigenschaften voraussagt. Als typische, schon länger bekannte und eingehend untersuchte Vertreter seien z.B. die Azulene (1) genannt. Ihnen lassen sich die gekreuzt konjugierten Systeme der Fulvene (2) und Heptafulvene (3) gegenüberstellen, bei denen formal gesehen nur die vollständige Polarisierung einer Doppelbindung zu einer in sich geschlossenen 6π-Elektronenwolke führt.

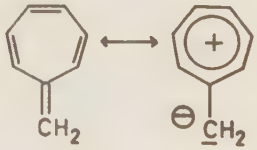


1



A B

2

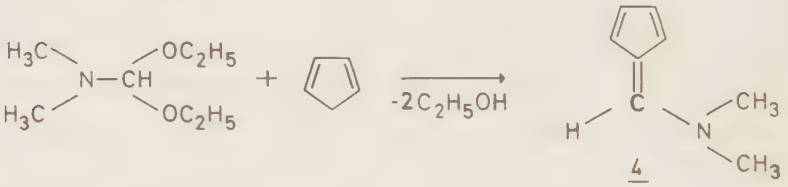


3

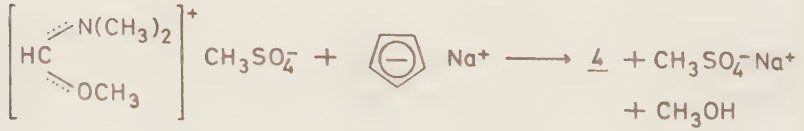
Zahlreiche Arbeiten im letzten Jahrzehnt haben sich mit dem Fulvensystem beschäftigt[1]. Durch Einführung von Elektronendonatoren am C-Atom 6 dieser Verbindungsklasse kann die beobachtete Elektronendelokalisierung des gekreuzt konjugierten Doppel-

1) Sammelreferat: E.D.Bergmann, Chem.Reviews 68, 41 (1968)

bindungssystems zum cyclisch konjugierten π-Elektronensextett im 5-Ring erhöht werden. Mit zunehmendem Anteil der dipolaren Form 2 B am Grundzustand beobachtet man zugleich eine erhöhte chemische Beständigkeit. Als erster Vertreter dieser Gruppe der sogenannten heterosubstituierten Fulvene wurde das 6-Dimethylamino-fulven (4) von Meerwein und Mitarbeitern[2] aus Dimethylformamid-diäthylacetal und Cyclopentadien dargestellt,



während Hafner und Mitarbeiter Cyclopentadienyl-natrium mit dem aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat entstehenden Carboniumimmonium-methosulfat umsetzten[3,4]. 6-Aminofulvene (5) mit ver-

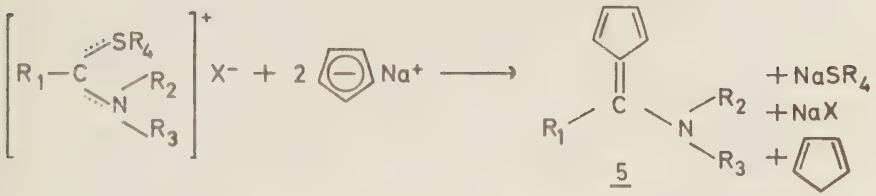


schiedenartigen Alkyl- und Arylgruppen an den Stickstoffatomen sowie in 6-Stellung sind aus S-methylierten Thioamiden und

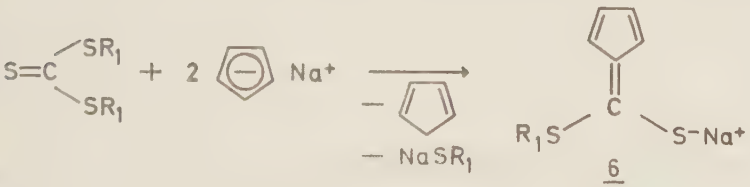
---

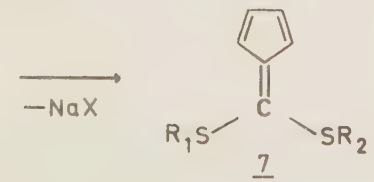
2) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön, G.Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961)
3) K.Hafner, K.H.Vöpel, G.Ploss, C.König, Liebigs Ann.Chem. 661, 52 (1963)
4) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz, E.Sturm, K.H.Vöpel, Angew.Chem. 75, 35 (1963)

Cyclopentadienyl-natrium leicht zugänglich[5].



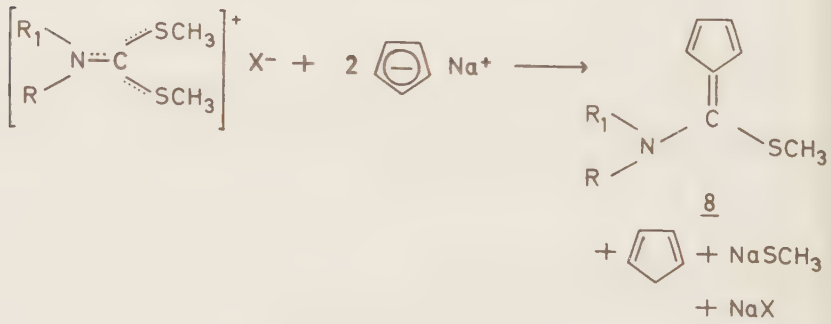
Hartke und Mitarbeiter[6,7] haben auch Bis-alkylmercapto-fulvene (7) synthetisiert, die sie aus Dialkyl-trithiocarbonaten und Cyclopentadienyl-natrium mit anschließender Alkylierung



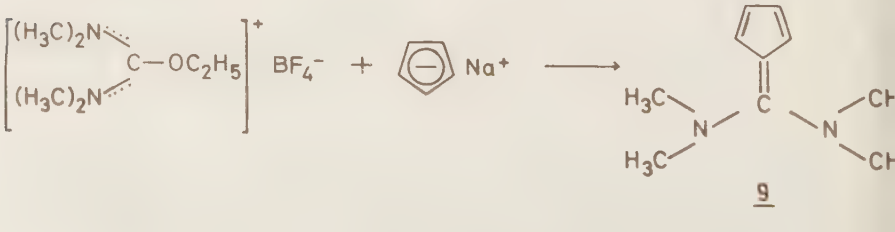


5) Aus der Staatsexamensarbeit von L.Sepúlveda, Concepcion/ Chile 1964 K.Hartke, L.Sepúlveda, Arch.Pharmaz. 300, 68 (1967)
6) K.Hartke, Tetrahedron Letters (London) 38, 2737 (1964)
7) K.Hartke, E.Schmidt, M.Castillo, J.Bartulin, Chem.Ber. 99, 3268 (1966)

des intermediär gebildeten Salzes (6) erhielten. Gomper und Mitarbeiter[8] stellten später weitere Vertreter aus Cyclopentadienyl-natrium und Schwefelkohlenstoff dar. Zu 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvenen (8) gelangten Hartke und Mitarbeiter[6,7] indem sie S-alkylierte N,N-Dialkyl-dithiourethane mit Cyclopentadienyl-natrium reagieren ließen. Aus N,N,N',N'-Tetramethyl-S-

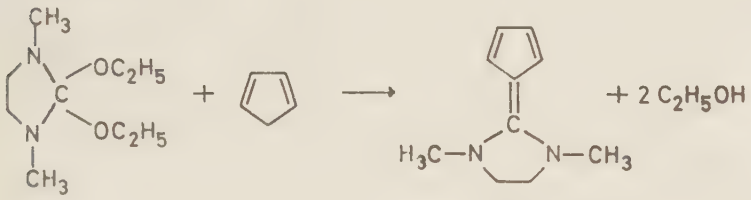


methyl-isothiuronium-jodid und Cyclopentadienyl-natrium erhielten sie das 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9), dessen Darstellung auf ähnlichem Wege aus Bis-dimethylamino-äthoxy-carbonium-tetrafluoroborat gleichzeitig auch von der Arbeitsgruppe Hafners beschrieben wurde[9].



8) R.Gomper, E.Kutter, Chem.Ber. 98, 2825 (1965)
9) K.Hafner,G.Schulz,K.Wagner,Liebigs Ann.Chem. 678, 39 (1964)

Als erster Vertreter dieser Gruppe der 6,6-Diamino-fulvene gilt aber auch hier das von Meerwein und Mitarbeitern[2] aus dem entsprechenden Harnstoffacetal und Cyclopentadien hergestellte 1,3-Dimethyl-2-cyclopentadienyliden-imidazolidin 10.

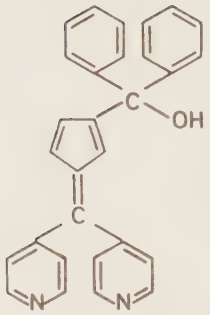


10

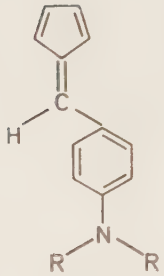
Von allen bekannt gewordenen heterosubstituierten Fulvenen haben die 6,6-Diamino-fulvene das größte Dipolmoment - für das 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) wurden 5,45 D gemessen - und sind gegenüber Oxydation durch Luftsauerstoff weitgehend beständig. Es erschien daher von Interesse, außer den bisher beschriebenen zwei Beispielen weitere Vertreter der 6,6-Diamino-fulvene darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu untersuchen. Über diese Ergebnisse soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Praktische Verwendung haben die Fulvene bisher nur in unbedeutendem Umfang erlangt. Bei einigen komplizierter gebauten Vertretern wurden z.B. im Tierversuch bestimmte pharmakologische Wirkungen gefunden. So soll 11 Herzarrhythmien günstig beeinflussen[10] und 12 cytostatisch wirksam sein[11]. 13 wurde als

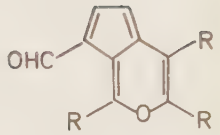
10) Mc Neil Lab. Erfinder R.J.Mohrbacher und G.J.Poos, Belg.Patent Nr. 660 853 vom 9.9.1965 und Brit.Patent Nr. 1 009 012 vom 3.12.1965
11) C.T.Bahner, H.Kinder, D.Brotherton, J.Spiggle, L.Gutmann, J.med.Chem. 8, 390 (1965)



11



12



13

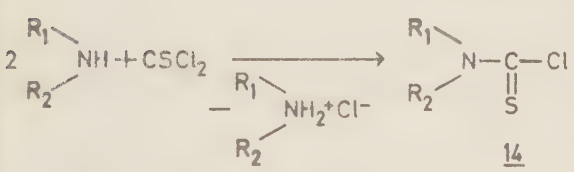
Sekundärprodukt aus der Baldrianwurzel isoliert und soll als Sedativum eingesetzt werden[12].

Darstellung tetrasubstituierter Thioharnstoffe

Zur Darstellung von 6,6-Diamino-fulvenen mit möglichst unterschiedlichen Alkyl- und Arylgruppen an den Stickstoffatomen schien der von Hartke beschriebene Weg über die tetrasubstituierten Thioharnstoffe am geeignetsten zu sein. Einmal erfolgt die notwendige Alkylierung zu den Isothiuronium-salzen bereits mit Methyljodid bei Raumtemperatur in gewöhnlich exothermer Reaktion und zum anderen ist die Methylmercaptogruppe stärker nucleofug als die Methoxygruppe der entsprechenden Harnstoff-salze.

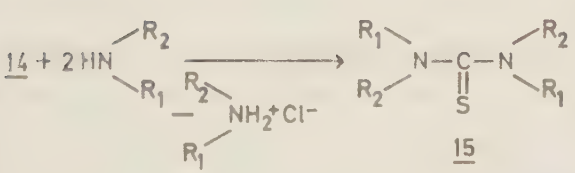
12) P.W.Thies, Tetrahedron (London) 24, 313 (1968)

Die benötigten Thioharnstoffe stellte ich nach bekannten Syntheseverfahren her. Symmetrisch substituierte Vertreter waren am einfachsten aus Thiophosgen zugänglich, das ich mit sekundären Aminen in trockenem Äther oder Benzol im Molverhältnis 1:4 umsetzte, da allein die Neutralisation des entstehenden Chlorwasserstoffs 2 Mol Amin verbrauchte. Auf eine Isolierung des im ersten Reaktionsschritt gebildeten Thiocarbaminsäurechlorids wurde verzichtet.



14a $R_1 = R_2 = CH(CH_3)_2$

14b $R_1 = R_2 = CH_3$



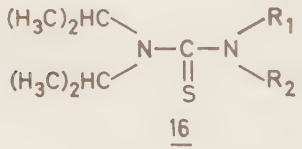
15a $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH(CH_3)_2$

15b $R_1 = R_2 = CH(CH_3)_2$

Außer einigen bereits in der Literatur beschriebenen Vertretern konnten die bisher unbekannten Thioharnstoffe 15a und 15b auf diesem Wege synthetisiert werden. Eine Reinigung des in öliger Form anfallenden N,N,N',N'-Tetraisopropyl-thioharnstoffs 15b durch Destillation gelang nicht, da dabei partielle Zersetzung zu einem Isothiocyanat eintrat, wie IR-spektroskopische Analysen zeigten. Die anschließende S-Methylierung des

Rohproduktes führte aber zu dem kristallinen und eindeutig charakterisierten Isothiuronium-jodid 18i.

Unsymmetrisch tetrasubstituierte Thioharnstoffe lassen sich aus Thiophosgen und sekundären Aminen nur dann gewinnen, wenn man die Reaktion auf der Stufe des Thiocarbaminsäurechlorids 14 abfängt und dieses dann mit einem zweiten, sekundären Amin umsetzt. Auf diesem Wege wurde beispielsweise das N,N-Diisopropylcarbaminsäurechlorid 14a erhalten und anschließend in die Thioharnstoffe 16a und 16b übergeführt.



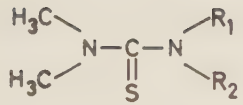
16

16a $R_1 = R_2 = CH_3$

16b $R_1 = R_2 = C_2H_5$

Andere N,N-Dialkylthiocarbaminsäurechloride (z.B. N,N-Dimethylthiocarbaminsäurechlorid) sind leichter durch Spaltung der entsprechenden Tetrathiuramdisulfide mit Chlor zuganglich[13]. So erhaltenes 14b wurde mit den entsprechenden sekundären Aminen zu den Thioharnstoffen 17a, 17b und 17c umgesetzt. Davon sind 17b und 17c kürzlich durch Thiolyse von Chlorformamidinium-chloriden mit Alkalihydrogensulfidlösungen hergestellt worden[14].

13) Organic Synthesis Vol. 35, 57 (1955)
14) H.Eilingsfeld, G.Neubauer, M.Seefelder, H.Weidinger, Chem.Ber. 97, 1232 (1964)



17

17a $R_1, R_2 =$

17b $R_1, R_2 =$

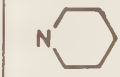
17c $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$

Die IR-Spektren aller genannten Thioharnstoffe zeigen eine starke Bande zwischen 1510 und 1480 cm^{-1} (6,65 - 6,77 μ), die keiner isolierten Bindung sondern einer gekoppelten Schwingung der Thioharnstoffgruppierung zugeschrieben werden muß[15,16]. Theoretische Berechnungen[15] und praktische Messungen[16] zeigen allerdings, daß sie in der Hauptsache durch die ν_{C-N} Valenzschwingung hervorgerufen wird. Weitere charakteristische Banden der Thioharnstoffe liegen zwischen 1385 und 1315 cm^{-1} (7,23 - 7,61 μ), 1105 und 1070 cm^{-1} (9,06 - 9,35 μ) sowie 920 und 875 cm^{-1} (10,87 - 11,43 μ).

Methylierung der Thioharnstoffe

Um den nucleophilen Angriff des Cyclopentadienyl-anions an der C=S-Gruppe der Thioharnstoffe zu erleichtern, wurden diese durch Methylierung mit Methyljodid in die kristallinen Isothiuronium-jodide 18 überführt. Die so erhaltenen Salze sind in der

15) C.N.R.Rao, R.K.Gosavi, J.Amer.chem.Soc. 89, 235 (1967)
16) K.A.Jensen, P.H.Nielsen, Act.Chem.Scand. 20, 597 (1966)

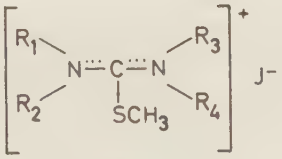
Nr.	R_1; R_2	R_3; R_4	IR-Spektren (KBr) in cm^{-1}	NMR-Spektren +) ($CDCl_3$) in ppm
18a			1564	S. (3 H) : 2,88 S. (16H) : 3,98
b		CH_3 CH_3	1585	S. (3 H) : 2,82 S. (6 H) : 3,55 S. (8 H) : 3,98
c[18]			1566	S. (12 H): 1,84 S. (3 H): 2,78 S. (8 H): 3,90
d		CH_3 CH_3	wurden nicht aufgenommen	
e[16]	C_2H_5 C_2H_5	C_2H_5 C_2H_5	1560	T. (12 H) : 1,39 S. (3 H) : 2,77 Q. (8 H) : 3,86
f	CH_3 CH_3	$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$	1568	D. (12 H) : 1,54 S. (3 H) : 2,78 S. (6 H) : 3,57 Sp.(2 H) : 4,26
g	C_2H_5 C_2H_5	$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$	wurden nicht aufgenommen	
h	CH_3 $CH(CH_3)_2$	CH_3 $CH(CH_3)_2$	1554	D. (12 H) : 1,46 S. (3 H) : 2,80 S. (6 H) : 3,22 Sp.(2 H) : 4,58
i	$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$	1516	D. (24 H) : 1,60 S. (3 H) : 2,80 Sp.(4 H) : 4,29
k[16]	CH_3 CH_3	CH_3 C_6H_5	1577	S. (3 H) : 2,68 S. (6 H) : 3,45 S. (3 H) : 3,92 S. (5 H) : 7,53
l[19]	CH_3 C_6H_5	CH_3 C_6H_5	1535	S. (3 H) : 2,52 S. (6 H) : 3,77 M. (10 H) : 7,50
m	C_6H_5 C_6H_5	C_6H_5 C_6H_5	1591	S. (3 H) : 2,41 breites S.(20 H):7,40

+) S.=Singulett,D.=Dublett,T.=Triplett,Q.=Quadruplett,M.=Multiplett
Sp.=Septett

Tab.: I S-methylierte,tetrasubstituierte Isothiuronium-jodide

18) H.Tolkmith, C.A. 59, P 10003a Amer.Patent 3 087 931
19) D.A.Peak, F.Stansfield, J.chem.Soc. 1952, 4067

Tabelle I zusammengefaßt. Literaturangaben, denen zufolge S-methylierte tetrasubstituierte Thioharnstoffe sehr unbeständig und besonders hygroskopisch sein sollten[16,17], konnten nur für einige Vertreter bestätigt werden. In den meisten Fällen ließen sich diese Verbindungen ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen umkristallisieren und waren an der Luft relativ beständig.



18

Vergleicht man die IR-Spektren der S-methylierten Isothiuronium-jodide mit denen der zugehörigen Thioharnstoffe, so beobachtet man eine auffallende Verschiebung der Bande um 1490 cm^{-1} zu höheren Frequenzen (vgl.Abb. 1). Jensen und Nielsen schreiben diese Verschiebung dem stärkeren Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung in den Salzen zu[16].

Die NMR-Spektren der Salze 18 zeigen jeweils ein Singulett für die Protonen der S-Methylgruppe, das für aliphatisch substituierte Thioharnstoffe bei 2,77 bis 2,88 ppm liegt. Mit zunehmender Zahl der N-Aryl-Substituenten wird dieses Signal nach höherem Feld verschoben. Für N,N,N'-Trimethyl-N'-phenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18k) liegt es bei 2,68 ppm, für

17) H.Lecher, C.Heuck, Liebigs Ann.Chem. 438, 179 (1924)

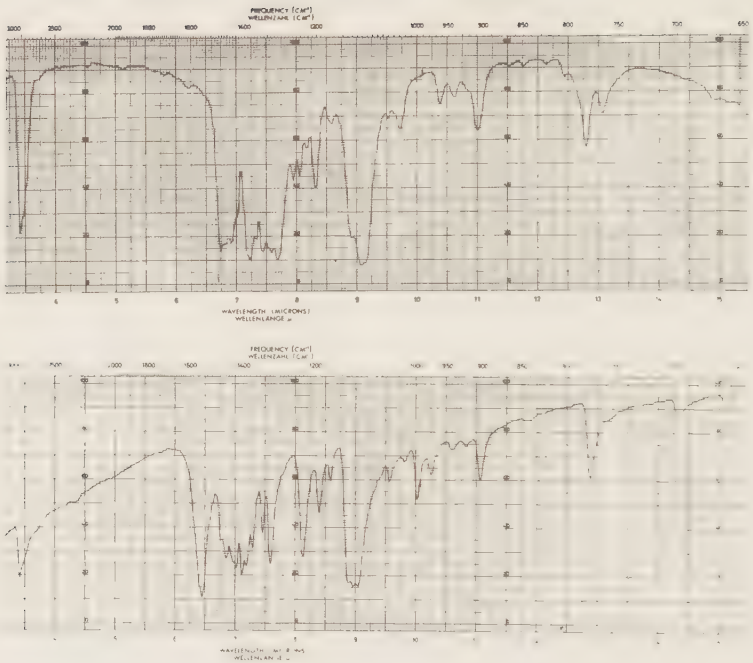
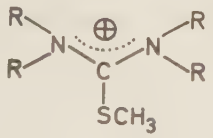


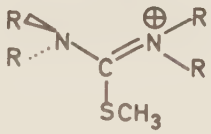
Abb. 1 : IR-Spektren (Film bzw. KBr) von N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-thioharnstoff (15a) und N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18h)

Tetraphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18m) bei 2,41 ppm.

Zum Vergleich mit den später noch zu diskutierenden Experimenten über die Rotationsbehinderung der 6,6-Diamino-fulvene habe ich auch Tieftemperatur-NMR-Spektren einiger Isothiuronium-jodide aufgenommen. Sowohl N,N,N',N'-Tetraäthyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18e) als auch das N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18l) zeigten bis zu

Temperaturen von -60° keine Aufspaltung der Signale für die N-Substituenten, die eine Rotationsbehinderung um die C-N-Bindung innerhalb der Zeitskala des NMR-Gerätes bewiesen hätte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den später dargelegten Ergebnissen bei den 6,6-Diamino-fulvenen. Die Aktivierungsenergie für das Herausdrehen einer Aminogruppe aus der Konjugationsebene ist offenbar gering, da dann immer noch die Struktur eines Immoniumsalzes erhalten bleibt.



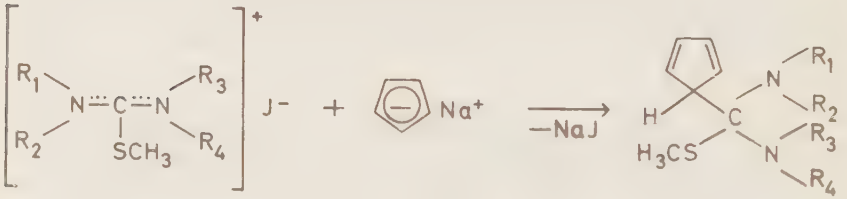


Darstellung heterosubstituierter Fulvene aus Cyclopentadienyl-natrium und S-methylierten Thioharnstoffen

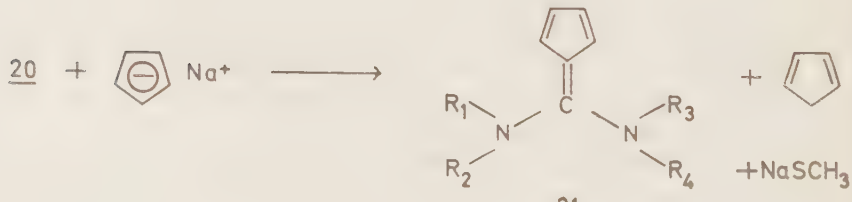
Die im vorigen Abschnitt dargestellten Isothiuronium-jodide 18 wurden mit 2 Mol Cyclopentadienyl-natrium (19) zu den entsprechenden 6,6-Diamino-fulvenen umgesetzt. Dazu war eine Spezialapparatur erforderlich, die es ermöglichte, dem zunächst gebildeten Cyclopentadienyl-natrium (19) unter Aufrechterhaltung der Reinststickstoffatmosphäre die festen Salze 18 hinzuzufügen. Spuren von Sauerstoff hätten bereits zur Oxydation des Cyclopentadienyl-anions (19) geführt.

Die Reaktion beginnt vermutlich mit einem nucleophilen Angriff von 19 unter Bildung des Zwischenproduktes 20, das sich

unter Eliminierung von Methylmercaptan zum Fulven 21 stabilisiert. Als stärkere Säure protoniert das abgespaltene Methylmercaptan eine äquivalente Menge an 19, so daß für eine vollständige Umsetzung 2 Mol 19 erforderlich sind. Nach Durchschütteln mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und

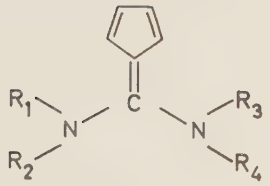


18 19 20



21

Trocknen der organischen Phase muß möglichst schnell aufgearbeitet werden, da entstehende Nebenprodukte offensichtlich die Zersetzung der 6,6-Diamino-fulvene (21) katalysieren. Folgende, in der Tabelle II aufgeführten Fulvene konnten auf diesem Wege hergestellt werden.



21

Nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	Ausbeute %	IR-Daten in cm^{-1}	UV-Daten λ_{max} nm	NMR-Daten Ringprotonen in ppm
21a					81	1540 736	263 350	6,43
b			CH_3	CH_3	55	1548 736	260 348	6,37
c					76	1530 735	265 351	6,36
d			CH_3	CH_3	62	1540 733	264 345	6,42
e	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	59	1535 738	269 352	6,37
f	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	41	1545 737	278 355	6,33
g	C_2H_5	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	42	1535 736	289 360	6,27
h	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	CH_3	43	1520 738	263 355	6,30
i	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	62	1565 740	299 365	6,33
k	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	78	1565 744	379	6,51
l	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	15	1555 756 u. 746	303 342	5,94

Tab. II : 6,6-Diamino-fulvene

Die 6,6-Diamino-fulvene (21) sind gelbe Verbindungen, die meist kristallin, teils aber auch als Öle anfallen. Die Farbintensität wird mit zunehmender aromatischer Substitution an den Stickstoffatomen stärker. In reiner Form sind sie, besonders in Ampullen eingeschmolzen, relativ beständig. An der Luft zersetzen sie sich allmählich durch Oxydation von der Oberfläche her, wobei sie eine schmutzigbraune Farbe annehmen.

Wie die Tabelle II zeigt, sinkt die Fulvenausbeute mit steigender Raumerfüllung der N-Substituenten. Vermutlich wird der nucleophile Angriff des Cyclopentadienyl-anions (19) am zentralen C-Atom der Isothiuronium-jodide sterisch behindert und läßt mit zunehmender Größe der N-Substituenten Nebenreaktionen in den Vordergrund treten. Die Synthesen gelangen zwar noch mit den Salzen des N,N-Diäthyl-N',N'-diisopropyl-thioharnstoffs (18g) oder des N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-thioharnstoffs (18h), aber nicht mehr mit dem Salz des N,N,N',N'-Tetraisopropyl-thioharnstoffs (18i). Auch das 6,6-Bis-diphenylamino-fulven (21l) konnte zwar bei einigen Versuchen in geringer Ausbeute erhalten werden, doch ließen sich trotz vieler Mühe keine Versuchsbedingungen erarbeiten, die eine sichere Darstellung von 21l ermöglicht hätten.

Beim Umkristallisieren der Verbindung 21b erhielt ich verschiedene Kristallformen. Unter schonenden Bedingungen, z.B. bei Lösen der Substanz ohne Wärmezufuhr und anschließendem Auskristallisieren bei tiefen Temperaturen im Trockeneis-Methanol-Bad entstanden Nadeln. Erwärmte ich beim Umkristallisieren und ließ auf Raumtemperatur abkühlen, so fielen Blättchen aus der

Lösung aus. Die Umwandlung der einen in die andere Modifikation ließ sich z.B. auf einem Kofler-Schmelzblock beobachten. Hier gehen die Nadeln bei 70,5° - 71,5° in Blättchen über, die dann bei 89° - 89,5° schmelzen. Die IR-Spektren beider Verbindungen in Kaliumbromid stimmen nach Lage und Intensität aller Banden überein.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei meinen Fulvensynthesen war der Aufbau von Vertretern mit stark raumerfüllenden Substituenten an den beiden Aminogruppen. Ich hoffte, auf diese Weise zu Fulvenen zu kommen, bei denen die Polarisierung der exocyclischen C=C-Doppelbindung durch sterische Effekte stark begünstigt sein würde. Eine solche Beeinflussung sollte sich in einer charakteristischen Änderung der verschiedenen spektralen Daten mit zunehmender Größe der N-Substituenten widerspiegeln.

Wie aus der Tabelle II und dem als Beispiel gedachten IR-Spektrum des 6,6-Bis-diäthylamino-fulvens (21e) in Abb. 2 hervorgeht, zeigen alle 6,6-Diamino-fulvene eine charakteristische Bande bei 1565 - 1520 cm^{-1} (6,40 - 6,57 μ), die vermutlich als "erste Aromatenbande" des Fulvensystems zu deuten ist[20] und von einer gekoppelten Schwingung der exocyclischen Doppelbindung mit den Doppelbindungen des Ringes herrührt. Zusätzlich beobachtet man bei den Verbindungen 21f, 21g und 21i eine "Vorbande" geringer Intensität bei 1605 cm^{-1} (6,23 μ), 1610 cm^{-1} (6,21 u) bzw. ebenfalls bei 1605 cm^{-1} (6,21 μ), deren Herkunft

---

20) J.C.Wood, R.M.Elofson, D.M.Saunders, Analytic.Chem. 30, 1339 (1958)

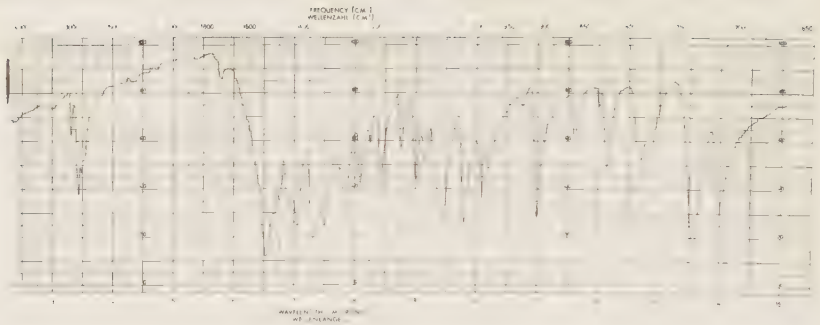


Abb. 2 : IR-Spektrum (KBr) des 6,6-Bis-diäthylamino-fulvens (21e)

nicht geklärt ist. Außerdem geben alle dargestellten Fulvene im Bereich der C-H-Deformationsschwingungen eine starke Bande bei 744 - 733 cm^{-1} (13,45 - 13,61 μ).

In den NMR-Spektren [vgl. als Beispiel das Spektrum des 6,6-Bis-methylphenylamino-fulvens (21k) Abb. 3] erscheinen für die Fulvenringprotonen meist mehr oder weniger gut ausgebildete, symmetrische Multipletts, die einem A_2B_2-System entsprechen.

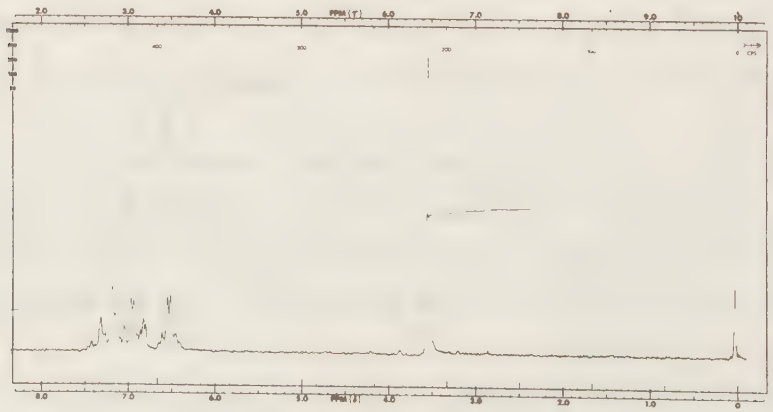


Abb. 3 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 6,6-Bis-methylphenylamino-fulvens (21k)

Sie liegen zwischen 6,27 und 6,51 ppm. Lediglich beim 6,6-Bis-diphenylamino-fulven (21l) tritt das Resonanzsignal der 5-Ring-protonen bei 5,94 ppm auf. Diese Verschiebung ist wahrscheinlich auf eine stärkere Abschirmung dieser Protonen durch die Phenyl-substituenten an den N-Atomen zurückzuführen.

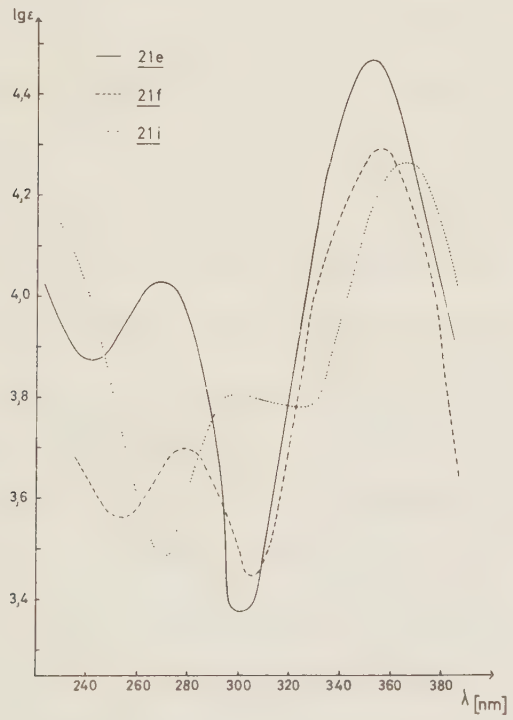
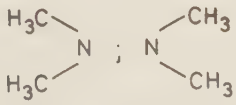
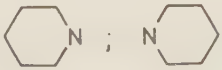
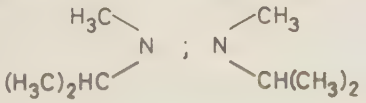
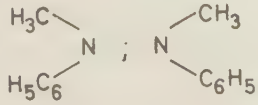


Abb. 4 : UV-Spektren (CH_2Cl_2) des 6,6-Bis-diäthylamino-fulvens (21e), des 6-Dimethylamino-6-diisopropylamino-fulvens (21f) und des 6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulvens (21i)

Die UV-Spektren der verschiedenen Fulvene zeigen nur geringfügige Abweichungen untereinander. Die Abb. 4 gibt das Spektrum eines Vertreters mit kleinen aliphatischen N-Substituenten, eines Vertreters mit raumerfüllenden aliphatischen N-Substituenten und eines Vertreters mit aromatischen N-Substituenten wieder. Die Hauptabsorptionsbande im langwelligeren Bereich, die vermutlich dem $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang des konjugierten π-Elektronensystems entspricht, liegt für die Fulvene mit aliphatischen N-Substituenten im Bereich von 345 - 360 nm, für die Fulvene mit aromatischen N-Substituenten im Bereich von 365 - 379 nm. Bei letzteren bedingt wohl die zusätzliche Konjugation des Fulvensystems mit dem Phenylring die beobachtete, bathochrome Verschiebung. Auffällig ist ferner, daß die Fulvene mit raumerfüllenden aliphatischen Substituenten stets um etwa 10 nm langwelliger absorbieren als die mit kleineren Gruppen.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die 6,6-Diaminofulvene mit zunehmend raumerfüllenden N-Substituenten nur eine geringfügige Bandenverschiebung zeigen, die keinesfalls mit einer nennenswerten Verdrillung um die exocyclische C=C-Doppelbindung erklärt werden kann. Modelle legen vielmehr die Schlußfolgerung nahe, daß die sterische Spannung ebenso wirksam durch leichtes Drehen der C-N-Bindung aus der Konjugationsebene herabgesetzt werden kann. Wie aus den später noch zu diskutierenden Messungen der Rotationsbehinderung um die exocyclische C=C- bzw. die beiden C-N-Bindungen hervorgeht, ist die Aktivierungsenergie für eine Drehung um eine C-N-Bindung wesentlich geringer als um die exocyclische C=C-Doppelbindung.

Als zuverlässiges qualitatives Kriterium für den Anteil dipolarer Grenzformen am Grundzustand heterosubstituierter Fulvene hat man vielfach Dipolmomente herangezogen. Bekannt war bisher das Dipolmoment des 6,6-Bis-dimethylamino-fulvens (9), für das Werte von 5,4 D und 5,45 D angegeben wurden. Zur Ergänzung dieser Daten habe ich zwei weitere Vertreter der 6,6-Bis-dialkylamino-fulvene vermessen (vgl. Tab. III) und keine nennenswerten

Nr.	C-6 Substituenten	Debeye
9		5,4[9] - 5,45[6]
21c		5,6
21h		5,51
21k		3,5

Tab. III: Dipolmomente heterosubstituierter Fulvene in Benzol bei 20°

Abweichungen gefunden. Dies bestätigt die schon aus den spektroskopischen Daten entnommene Aussage, daß die sterische Behinderung raumerfüllender N-Substituenten leicht durch geringfügiges Drehen der C-N-Bindung vermindert werden kann.

Allein das Dipolmoment von 6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (21k) liegt um etwa 2 Debeye niedriger. Dies erklärt sich aus der geringeren Basizität der N-Atome infolge Konjugation ihres freien Elektronenpaares mit dem π-Elektronensextett der Phenylringe. Sie vermögen die positive Teilladung am C-6 der mesomeren Grenzform 2B weniger wirksam zu stabilisieren als rein aliphatische Stickstoffatome. In 21k und verwandten Verbindungen ist somit der Anteil der dipolaren Grenzform 2B am Grundzustand merklich geringer als in Fulvenen mit 6-Dialkylaminogruppen wie z.B. 9, 21c und 21h.

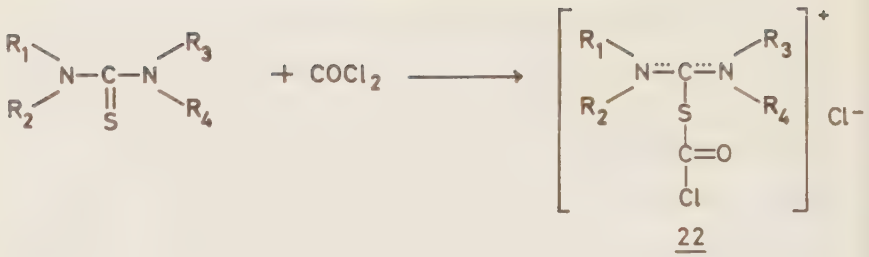
Darstellung heterosubstituierter Fulvene aus Cyclopentadien und Chlorformamidinium-chloriden

Die vorstehend beschriebene Synthese der 6,6-Diamino-fulvene aus Cyclopentadienyl-natrium und S-methylierten Thioharnstoffen ist apparativ recht aufwendig, da infolge der Oxydationsempfindlichkeit des Cyclopentadienyl-anions unter Reinststickstoff gearbeitet werden muß. Weitere Versuche galten daher dem Auffinden einfacherer Synthesewege. Dabei ging ich von der Beobachtung aus, daß ein Gemisch aus Cyclopentadien und einem tertiären, aliphatischen Amin (z.B. Triäthylamin) gegen Luftsauerstoff resistent ist. Dennoch sollte hierin eine geringe Menge Cyclo-

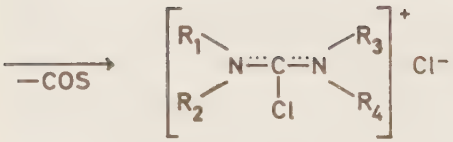
pentadienyl-anionen vorhanden sein und sich mit einem starken elektrophilen Agens hinreichend schnell umsetzen. Versuche zur Kondensation von Cyclopentadien und S-methylierten Isothiuronium-jodiden in Gegenwart von Triäthylamin blieben erfolglos, da offenbar die Elektrophilie der Isothiuronium-salze unzureichend ist. Ersetzt man hingegen in diesen Salzen die Methylmercaptogruppe durch das stärker nucleofuge Chlor, so wurden die gewünschten Kondensationsreaktionen beobachtet.

Die hierfür erforderlichen Chlorformamidinium-chloride 23 sind erstmals von Eilingsfeld und Mitarbeitern durch Umsetzung überschüssigen Phosgens mit tetrasubstituierten Harnstoffen oder Thioharnstoffen dargestellt worden[14]. Dabei bildet sich vermutlich im ersten Reaktionsschritt ein Anlagerungsprodukt 22, das unter Abspaltung von CO_2 oder COS zerfällt.

Die Chlorformamidinium-chloride 23 a-c wurden ohne Schutzgas mit Cyclopentadien und 2 Mol Triäthylamin in Tetrahydrofuran/Methylenchlorid bei 0° bis 20° kondensiert. Als Lösungsmittel hat sich nach meinen Erfahrungen ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methylenchlorid am besten bewährt. In reinem Tetrahydrofuran ist die Reaktionsgeschwindigkeit infolge sehr schlechter Löslichkeit der Chlorformamidinium-chloride zu gering, in reinem Methylenchlorid treten Nebenreaktionen zu stark in den Vordergrund. Bereits wenige Minuten nach dem Mischen der Reaktionspartner war die beginnende Fulvenbildung an der Gelbfärbung des Reaktionsansatzes zu erkennen. Nach 12-stündigem Rühren wurde das ausgefallene Salzgemisch aus Triäthylamin-hydrochlorid und nicht näher untersuchten Nebenprodukten abgesaugt und das Filtrat



22



23

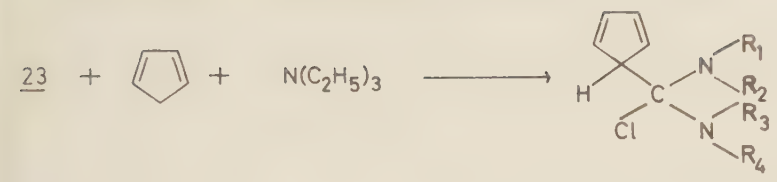
23a $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$

23b $R_1, R_2 = N$ (Pyrrolidin) $R_3, R_4 = N$ (Pyrrolidin)

23c $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ $R_4 = C_6H_5$

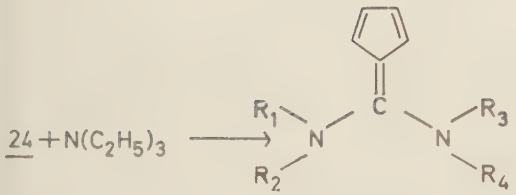
analog der vorstehend beschriebenen Darstellungsmethode aufgearbeitet.

Die Einzelschritte des Reaktionsablaufes sind nicht genau bekannt. In Analogie zur Umsetzung des Cyclopentadienyl-natriums mit den Isothiuronium-jodiden könnte man primär die Entstehung eines Cyclopentadienyl-anions postulieren, das mit dem Chlorformamidinium-chlorid das Zwischenprodukt 24 bildet. Es wäre aber auch denkbar, daß das Chlorformamidinium-chlorid zunächst eine Doppelbindung des Cyclopentadiens elektrophil angreift und



24

+ $[NH(C_2H_5)_3]^+Cl^-$



21

+ $[NH(C_2H_5)_3]^+Cl^-$

21c $R_1, R_2 =$

$R_3, R_4 =$

21i $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

$R_4 = C_6H_5$

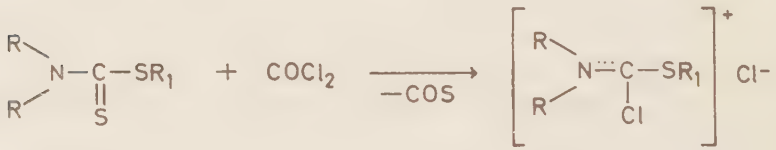
21m(=9) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = Cl$

das so entstandene Carbonium-ion unter Abgabe eines Protons an das Triäthylamin in 24 übergeht.

Wie die aus den Chlorformamidinium-chloriden erzielten Ausbeuten der Fulvene 21m (=9), 21c, 21i zeigen, stellt dieser Syntheseweg eine durchaus diskutable Vereinfachung dar, zumal wenn man den geringen apparativen Aufwand in Rechnung stellt. Allerdings ist ihre Anwendungsbreite nach meinen Erfahrungen nicht sehr groß. Trotz zahlreicher Versuche konnte ich nur die bereits von Eilingsfeld und Mitarbeitern beschriebenen Chlorformamidinium-chloride 23a-c darstellen. Einige tetrasubsti-

tuierte Harnstoffe oder Thioharnstoffe (z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-thioharnstoff) reagierten selbst in der Hitze nicht mit Phosgen, in anderen Fällen schien die Reaktion auf der Stufe des Anlagerungsproduktes 22 stehen zu bleiben.

In Fortführung dieser Arbeiten versuchte ich weiterhin die von Eilingsfeld und Mitarbeitern[21] beschriebenen Mercapto-formamid-chloride für Fulvensynthesen einzusetzen. Letztere sind analog den Chlorformamidinium-chloriden aus Thioncarbaminsäure- oder Dithiocarbaminsäureestern mit Phosgen zugänglich.

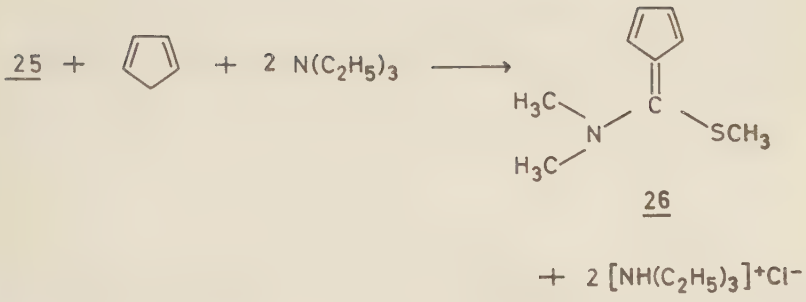


$R = R_1 = CH_3$ 25

Als Beispiel wurde das N,N-Dimethyl-methylmercapto-formamid-chlorid 25 mit Cyclopentadien in Gegenwart von Triäthylamin kondensiert. Dabei entstand das 6-Dimethylamino-6-methylmercapto fulven (26), das nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem von Hartke[6,7] beschriebenen Produkt übereinstimmte. Die erzielte Ausbeute war allerdings geringer als nach der ursprünglichen Darstellungsmethode aus dem entsprechenden S-methylierten Dithiourethan.

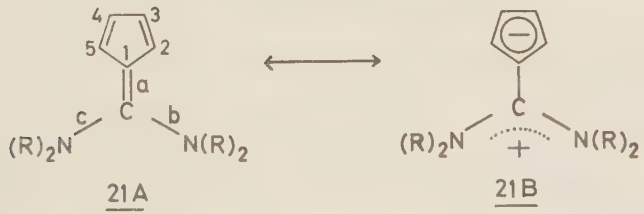
---

21) H.Eilingsfeld, L.Möbius, Chem.Ber. 98, 1293 (1965)



Darstellung im 5-Ring negativ substituierter Fulvene

Durch stark elektronegative Substituenten im 5-Ring sollte der Anteil der Grenzform B am Grundzustand der Fulvene zunehmen und damit ein Einfluß auf die freie Rotation um die Bindungen a, b und c ausgeübt werden. Aus Informationen über die



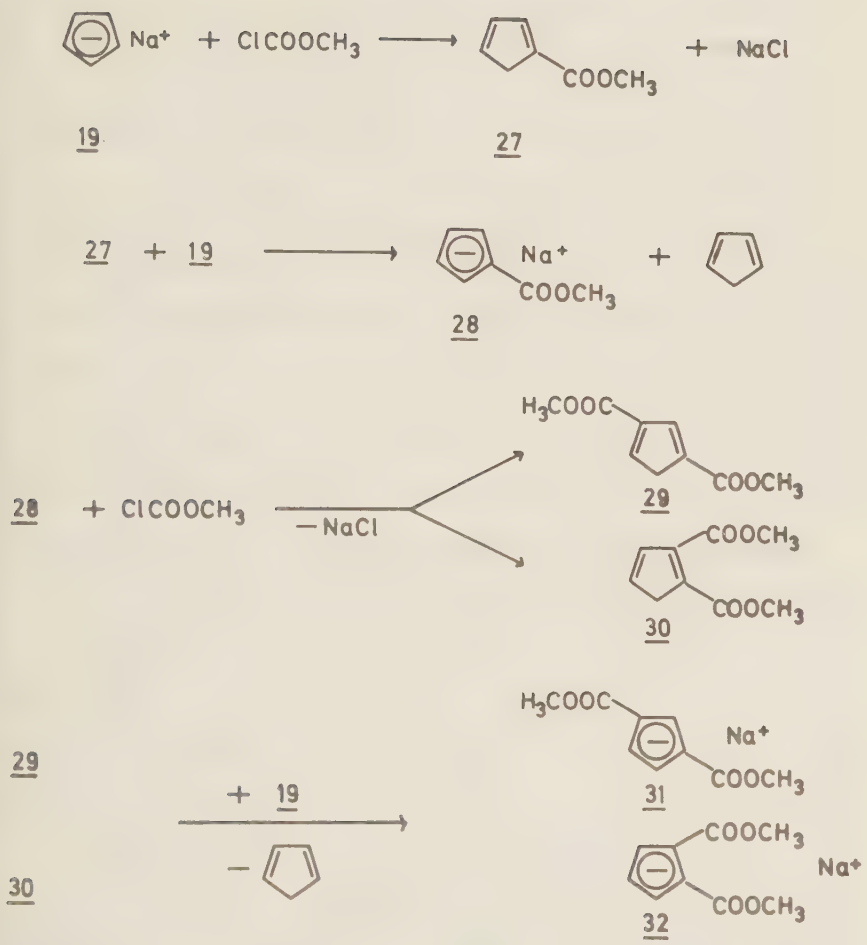
Rotationsbehinderung ist u.a. eine Aussage über die Elektronendelokalisierung möglich und somit ein Schluß auf den aromatischen Charakter derartiger Verbindungen. Um diese Untersuchungen über die Rotationsbehinderung zu ermöglichen, werden im weiteren einige 6,6-Bis-dimethylamino-fulvene mit elektronenziehenden

Gruppen beschrieben. Zu ihrer Darstellung kann man entweder negativ substituierte Cyclopentadienyl-salze mit Thioharnstoffderivaten umsetzen oder geeignete funktionelle Gruppen durch elektrophile Substitutionsreaktionen direkt in ein heterosubstituiertes Fulven einführen.

Umsetzung von substituierten Cyclopentadienyl-natriumsalzen mit Chlorformamidinium-chloriden

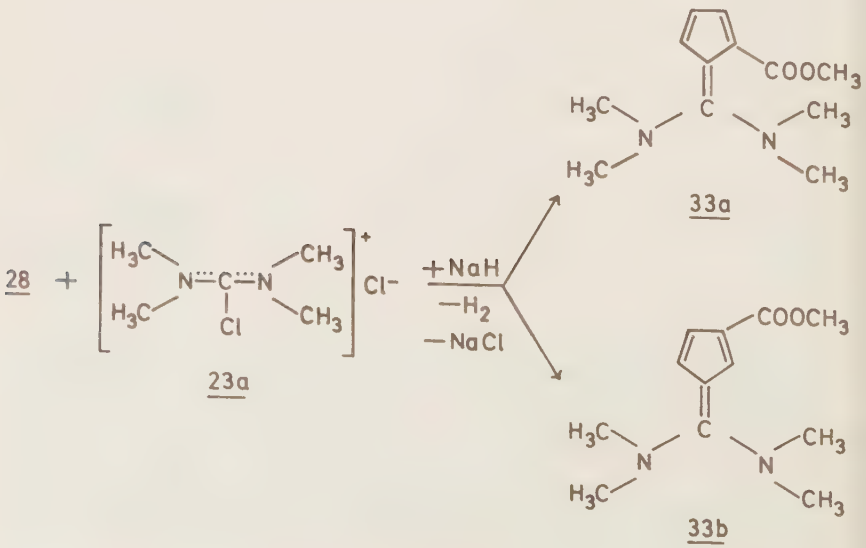
Ausgangssubstanzen für den ersten Weg sind z.B. Methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-salze, die sich durch Acylieren von Cyclopentadienyl-natrium darstellen lassen. Nach Peters reagiert 1 Mol Cyclopentadienyl-natrium (19) mit 1 Mol Chlorameisensäuremethylester zu einem Gemisch von 27 und 32[22]. Genauere Untersuchungen von Kende und Mitarbeitern[23] mit Hilfe von NMR-Spektren zeigten, daß neben 5 Teilen des Salzes 32 1 Teil des Salzes 31 gebildet wurde. Den Reaktionsablauf kann man sich so vorstellen, daß zuerst 19 zu 27 acyliert wird. Unter Protonenaustausch von 27 mit 19 infolge verschiedener Acidität bildet sich das Salz 28. 28 wird erneut acyliert, und die beiden entstehenden diacylierten Cyclopentadiene 29 und 30 gehen dann in einer weiteren Säure-Base-Reaktion in die entsprechenden Salze 31 und 32 über. Das Reaktionsschema zeigt, daß bei dieser Umsetzung nach Peters 19 auch als Base fungierte und der schnell-

22) D.Peters, J.chem.Soc. (London) 1959, 1757
23) A.S.Kende, P.T.Izzo, P.T.Mac Gregor, J.Amer.chem.Soc. 88, 3359 (1966)



verlaufende Protonenaustausch zwischen 27 und 19 die Bildung diacylierter Cyclopentadiene ermöglichte. Um derartige Folgereaktionen zu vermeiden, setzte ich Natriumhydrid als Hilfsbase ein und hielt die Konzentration des Acylierungsmittels durch langsames Zutropfen gering.

Dabei entstand aus 1 Mol Cyclopentadien mit 2 Mol Natriumhydrid und 1 Mol Chlorameisensäuremethylester als Endprodukt vor allem das Salz 28, wie sich aus der weiteren Umsetzung ergab. Ließ man 28 mit dem Chlorformamidinium-chlorid 23a reagieren, wurde zur Neutralisation des gebildeten Chlorwasserstoffs ein weiteres Mol Natriumhydrid gebraucht. Aus dem Reaktionsansatz konnte ich eine farblose Substanz mit einem Schmelzpunkt bei 135° isolieren. Ihre Elementaranalyse stimmte mit der Summenformel eines monoacylierten Fulvens überein, für das die Strukturen 33a und 33b in Frage kamen. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Substanz zeigte jedoch neben einem Hauptfleck mit dem höchsten R_f-Wert noch zwei weitere, schwache Flecke, die auf Nebenprodukte hindeuteten. Bei der präparativen schichtchromatographischen Trennung konnte nur aus der Hauptzone eine Substanz isoliert werden.



Ihr IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1684 cm^{-1} (5,94 μ), die einer konjugierten Carbonylgruppe zugeordnet werden muß. Am Kalottenmodell erkennt man, daß nur in 3- bzw. 4- Stellung Substitution durch eine konjugierte, in der Ebene des Ringes liegende Carbonylgruppe möglich ist, während in 2- bzw. 5-Stellung die C=O-Bindung nahezu senkrecht zur Ebene des Ringes steht und demnach eine isolierte Carbonylschwingung zu erwarten wäre. Daher muß es sich bei der fraglichen Substanz um das 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven 33b handeln.

Diese Aussage wird vom NMR-Spektrum gestützt (vgl. Abb. 5). Die Signale für die Protonen des Ringes zeigen in der Region von 6 bis 7 ppm ein Triplett und zwei Quadrupletts, die man als Signale eines AMX-Systems deuten kann. Die einem gedehnten

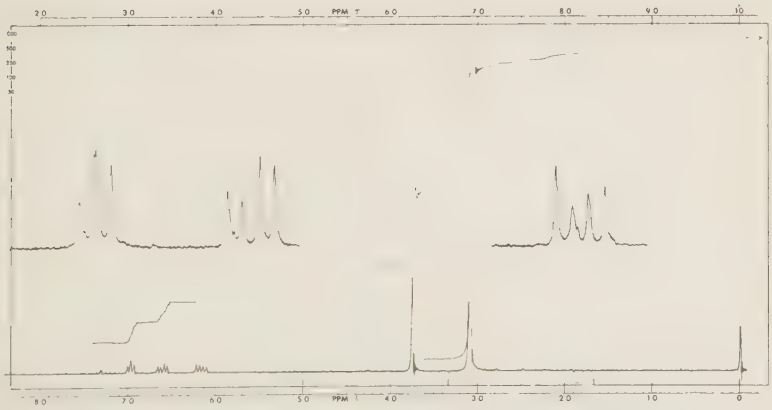


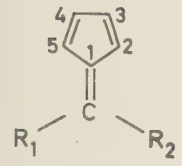
Abb. 5 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b)

Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten geben folgende Werte: J= 2,0 Hz und J= 2,3 Hz für das Protonensignal bei tiefstem Feld (6,68 ppm), J= 2,0 Hz und J= 4,4 Hz für die mittlere Signalgruppe sowie J= 2,4 Hz und J= 4,4 Hz für das Quadruplett bei höchstem Feld. Anhand der bisher veröffentlichten Kopplungskonstanten für Wasserstoffatome am Fulvenring sollte man die Substitutionsstelle der Methoxycarbonylgruppe in 33 bestimmen können.

Childs und Mitarbeiter[24], Kende und Mitarbeiter[23], Crabtree und Bertelli[25], Smith und Shoulders[26] sowie Mannschreck und Kölle[27] fanden für unsubstituierte oder monosubstituierte Fulvene und Calicene die nachstehend aufgeführten Kopplungskonstanten:

---

24) R.F.Childs, R.Grigg, A.W.Johnson, J.chem.Soc. C 1967, 201
25) J.H.Crabtree, D.J.Bertelli, J.Amer.chem.Soc. 89, 5384 (1967)
26) W.B.Smith, B.A.Shoulders, J.Amer.chem.Soc. 86, 3118 (1964)
27) A.Mannschreck, U.Kölle, Chem.Ber. 102, 243 (1969)



R_1= H, R_2= $N(CH_3)_2$

$J_{2,3}$= 4,6 Hz[27]

$J_{3,4}$= 2,5 Hz

$J_{2,3}$= 4,73 Hz[25]

$J_{2,4}$= 1,46 Hz

$J_{2,5}$= 2,17 Hz

$J_{3,4}$= 2,52 Hz

$J_{4,5}$= 4,56 Hz

$J_{3,5}$= 1,96 Hz

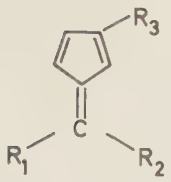
R_1= R_2= CH_3

$J_{2,3}$= 5,45 Hz[26]

$J_{3,4}$= 2,4 Hz

$J_{2,4}$= 1,5 Hz

$J_{2,5}$= 2,4 Hz



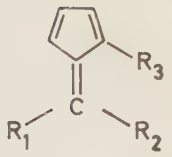
R_1= CH_3, R_2= $N(CH_3)_2$

R_3= $COOCH_3$

$J_{2,4}$= 2,0 Hz[24]

$J_{2,5}$= 2,6 Hz

$J_{4,5}$= 4,8 Hz



R_1= R_2= C_6H_5, R_3= CHO

$J_{3,4}$= 2,51 Hz[23]

$J_{4,5}$= 5,05 Hz

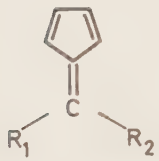
R_1= H, R_2= $N(CH_3)_2$

R_3= CHO

$J_{3,4}$= 3,1 Hz[27]

$J_{3,5}$= 1,5 Hz

$J_{4,5}$= 4,5 Hz



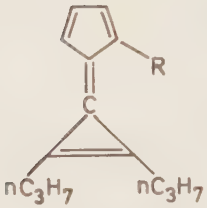
$R_1 = R_2 = C_6H_5$

$J_{2,3} = 5{,}17$ Hz[26)]

$J_{3,4} = 2{,}21$ Hz

$J_{2,4} = 1{,}38$ Hz

$J_{2,5} = 1{,}94$ Hz



R= CHO

$J_{3,4} = 3{,}25$ Hz[23)]

$J_{3,5} = 1{,}78$ Hz

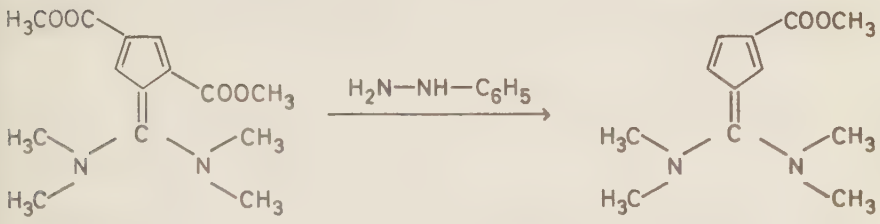
$J_{4,5} = 4{,}21$ Hz

Die Kopplungskonstante $J_{2,4}$ ist immer am geringsten und liegt im Bereich von 1,38 bis 2,0 Hz. Für die Kopplung $J_{2,3}$ bzw. $J_{4,5}$ finden die Autoren Werte zwischen 4,21 und 5,45 Hz. Die für mich interessanten Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ und $J_{2,5}$ liegen bei 2,4 bis 3,25 Hz bzw. bei 1,94 bis 2,6 Hz.

Die von mir gefundenen Werte für das Fulven 33 stimmen mit einer Substitution in 3-Stellung überein, wenn auch aus dem NMR-Spektrum allein eine absolut sichere Zuordnung nicht möglich ist, da die Kopplungen $J_{3,4}$ und $J_{2,5}$ zu ähnlich sind. In Verbindung mit dem vorher diskutierten IR-Spektrum ist die Aussage allerdings eindeutig.

Eine weitere Stütze für die Struktur 33b erbrachte die Entacylierung des später noch zu diskutierenden 6,6-Bis-

dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulvens (34c) mit Phenylhydrazin zum 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b). Ein Vergleich der IR-Spektren von Ausgangs- und Endprodukt zeigt, daß von den beiden Carbonylbanden in 34c (1680 cm^{-1} bzw. 1706 cm^{-1}) lediglich die konjugierte erhalten bleibt. Zur



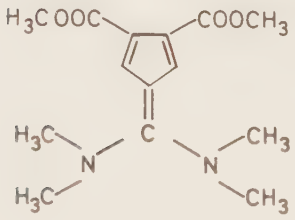
34c 33b

Erklärung dieser überraschenden Entacylierung können bisher keine weiteren Aussagen gemacht werden, da die Reaktion zunächst nicht weiter verfolgt wurde und die Herstellung größerer Mengen 34c recht langwierig ist.

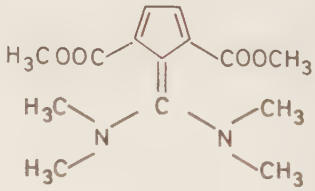
Änderte ich das Molverhältnis der Reaktionspartner bei der Acylierung des Cyclopentadienyl-anions und setzte 1 Mol Cyclopentadien mit 3 Mol Natriumhydrid und 2 Mol Chlorameisensäureester um, so erhielt ich ein Gemisch der Salze 28, 31 und 32. Selbst nach 24-stündiger Reaktionszeit und einem Überschuß an Chlorameisensäureester (2,5 Mol) war eine vollständige Diacylierung von 28 nicht zu erreichen. Die anschließende Umsetzung mit 23a und einem weiteren Mol Natriumhydrid lieferte bei der Aufarbeitung stets zwei Substanzen, die auf einer neutralen Aluminiumoxidsäule getrennt wurden. Zuerst ließen sich farblose,

bei 135° schmelzende, feine Kristalle eluieren, dann farblose Tafeln mit einem Schmelzpunkt von 167 - 168°. Die Verbindung mit dem tieferen Schmelzpunkt war nach Elementaranalyse und spektroskopischen Daten das Fulven 33b.

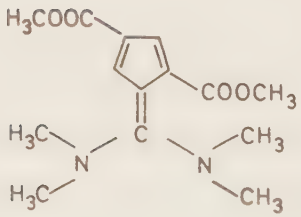
Die Elementaranalyse für die zweite Substanz deutete auf ein diacyliertes Fulven hin, für dessen Struktur die Möglichkeiten 34a-d denkbar sind.



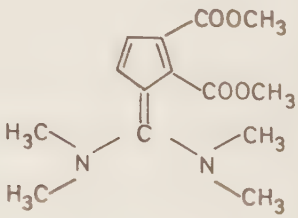
a



b



c



d

34

Aus dem IR-Spektrum (vgl. Abb. 6) muß man schließen, daß eine unsymmetrische Substitution vorliegt, denn es zeigt eine aufgespaltene Carbonylbande bei 1706 cm^{-1} (5,87 μ) bzw. 1680 cm^{-1} (5,96 μ).

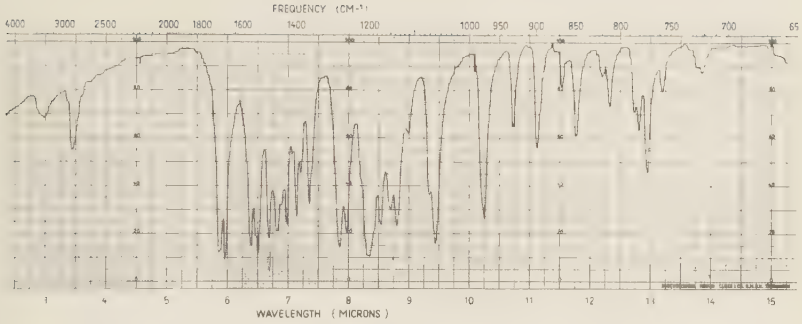


Abb. 6 : IR-Spektrum (KBr) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c)

Ihre Lage deutet auf eine konjugierte (1680 cm^{-1}) und eine nichtkonjugierte (1706 cm^{-1}) Estergruppe hin. Damit sind die Strukturen 34a und 34b unwahrscheinlich. Kalottenmodelle zeigen, daß für die Struktur 34a beide Estergruppen konjugiert sein müßten und folglich nur eine Bande im IR-Spektrum erscheinen dürfte. Die Struktur 34b ist nur möglich, wenn die beiden Carbonylgruppen nicht konjugiert sind. Sie dürfte ebenfalls nur eine Bande aufweisen.

Das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 7) schien diese Folgerung zunächst nicht zu bestätigen. Scharfe Singuletts bei 3,08 ppm, 3,75 ppm und 6,80 ppm mit den Intensitäten 12:6:2 deuteten vielmehr auf eine symmetrische Substitution. Die Signale mußten der Reihe nach den Protonen der Dimethylaminogruppen, den Protonen der Methoxycarbonylgruppen und den Ringprotonen zugeschrieben werden. Versuche, in anisotropen Lösungsmitteln

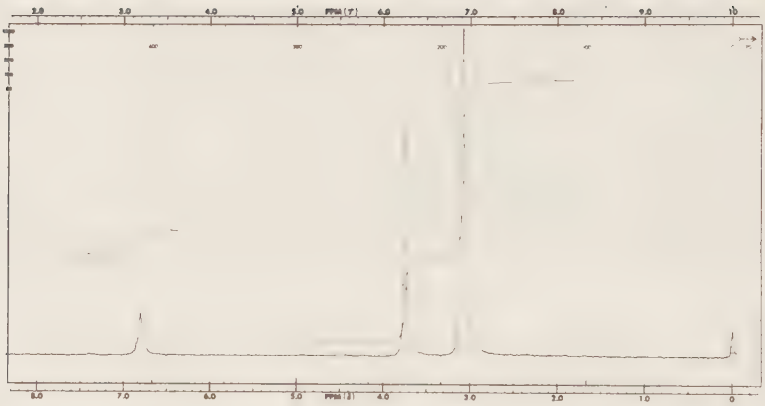


Abb. 7 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c)

jeweils getrennte NMR-Signale für die beiden Dimethylamino- und die beiden Estergruppen zu erhalten, blieben erfolglos. Offenbar verhindert der sperrige Bau des Fulvens eine hinreichende Wechselwirkung seines positiven Zentrums am C-Atom 6 mit der π-Elektronenwolke des aromatischen Lösungsmittels.

Die erwartete Aufspaltung der Signale konnte jedoch durch Spreizen des Spektrums erreicht werden. Im Bereich der Estergruppen zeigt sich dann ein schwach aufgespaltenes ($\Delta\nu$ = 0,9 Hz) O-Methylsignal (vgl. Abb. 8). Diese Information schloß nun die Strukturen 34a und 34b eindeutig aus. Mit den genannten Daten ist es aber noch nicht möglich, zwischen 34c und 34d zu entscheiden, denn das Resonanzsignal der beiden Ringprotonen bildet zufälligerweise ein Singulett.

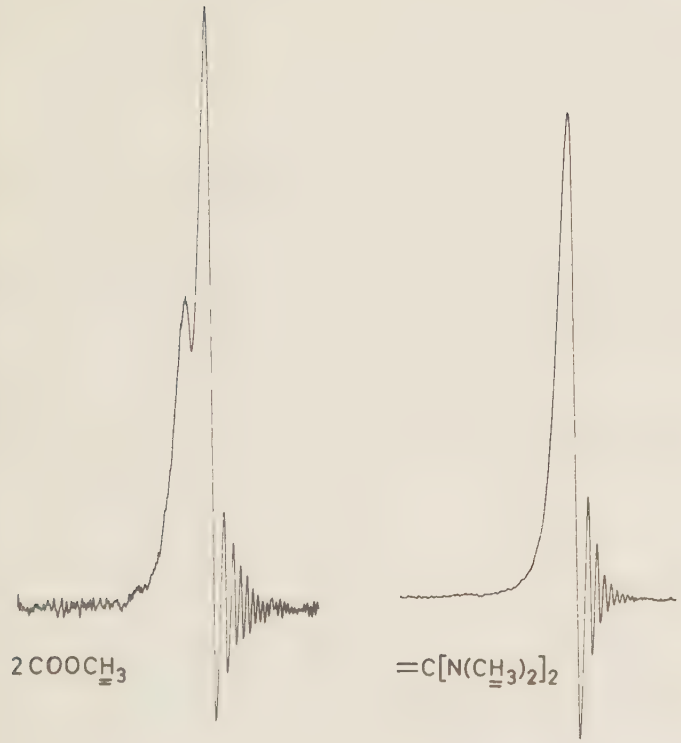


Abb. 8 : Gespreizte Signale der Dimethylamino- und Estergruppen von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c) im NMR-Spektrum in $CDCl_3$

Die für eine solche Unterscheidung notwendige Kopplungskonstante konnte einem NMR-Spektrum entnommen werden, das die ^{13}C-Satelliten des Ringprotonensignals sichtbar macht. Hieraus läßt sich zwischen den H-Atomen an ^{13}C-2 und denen an ^{12}C-4 (sowie umgekehrt) eine Kopplung von $J \sim 2{,}5$ Hz ab-

lesen (vgl. Abb. 9). Ein solcher Wert ist nur mit der Struktur 34c vereinbar. Auf Grund der zuvor angegebenen Konstanten aus der Literatur wäre für 34d eine Kopplung von J = 4,21 bis 5,45 Hz zu erwarten.

Dem NMR-Spektrum der Abb. 9 kann man auch die ^{13}C-H Kopplung entnehmen, die bekanntlich von der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms abhängt. Sie beträgt im vorliegenden Fall $J_{^{13}C,H}$ = 164 Hz. Dieser Wert stimmt mit dem für Benzol angegebenen von 159 Hz gut überein[28].

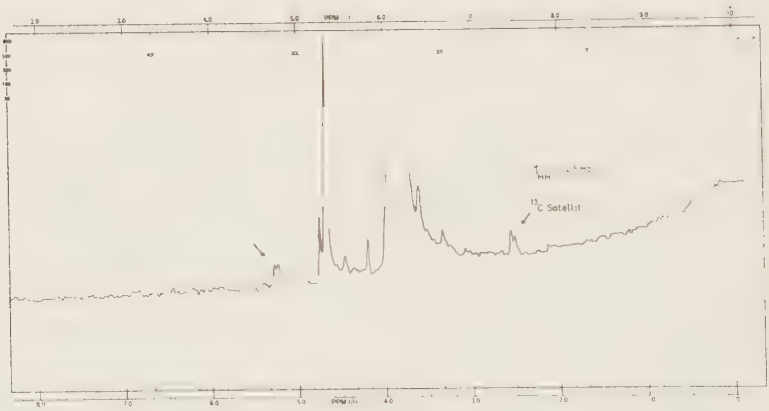


Abb. 9 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c) mit ^{13}C-Satelliten des Ringprotonensignals (100 MHz mit CAT)

Die aus dem IR-Spektrum und dem Kalottenmodell von 34c entnommene Information, daß die Carbonylgruppe in 2-Stellung aus der Ebene des Ringes gedreht sein muß, sollte auch aus dem

28) H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag Berlin 1965 S.269

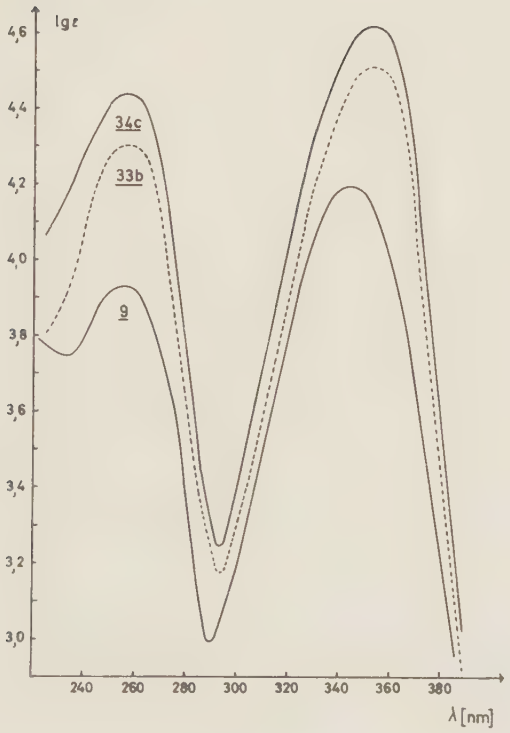


Abb. 10 : UV-Spektren von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b) und 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c) alle in CH_2Cl_2

UV-Spektrum abgelesen werden können. Die längstwelligen Absorptionsbanden liegen für 9, 33b und 34c bei folgenden

Wellenlängen (vgl. Abb. 10):

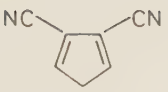
6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9)	343 nm	($\log\varepsilon$ = 4,21)
6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxy-carbonyl-fulven (33b)	352 nm	($\log\varepsilon$ = 4,52)
6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxy-carbonyl-fulven (34c)	352 nm	($\log\varepsilon$ = 4,63)

Beim Übergang vom unsubstituierten Fulven 9 zum monosubstituierten Fulven 33b beobachtet man demnach eine bathochrome Verschiebung um 9 nm. Eine zweite konjugierte Carbonylgruppe (z.B. in 4-Stellung von 33b) sollte eine nochmalige bathochrome Verschiebung um etwa den gleichen Betrag verursachen. Da dies jedoch im UV-Spektrum von 34c nicht auftritt, kann auch dieser Aussage zufolge nur eine der beiden Carbonylgruppen mit dem Ring in einer Ebene liegen.

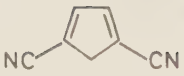
Die vorstehend diskutierten Reaktionen des Dimethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-natriums (31) mit Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) lassen eine Frage unbeantwortet. Aus den Arbeiten von Kende[23] geht nämlich hervor, daß bei der Diacylierung von Cyclopentadienyl-natrium als Hauptprodukt das Salz 32 entstehen soll. Dennoch konnte ich keine Umsetzungsprodukte isolieren, die sich von diesem Salz ableiten. Eine mögliche Erklärung sehe ich darin, daß 30 acider ist als 29 und somit das Salz 32 mit den o-ständigen Substituenten weniger nucleophil sein sollte als 31. Dies steht in Übereinstimmung mit der Acidität der entsprechenden Dicyano-cyclopentadiene 35 und 36, bei denen Webster[29] für das o-ständige Isomere 35 eine höhere Aciditätskonstante gemessen hat. Er gibt für 35 p_{Ks} = 1,11 und für 36 p_{Ks} = 2,52 an.

---

29) O.W.Webster, J.Amer.chem.Soc. 88, 3046 (1966)



35

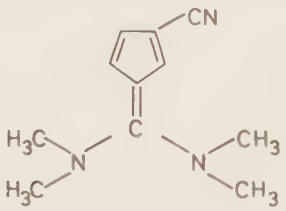


36

Für die Dimethoxycarbonyl-cyclopentadiene ist eine ähnliche Aciditätsdifferenz zu erwarten. Demnach wäre nur noch das Salz 31 hinreichend nucleophil, um durch Reaktion mit 23a das entsprechende Fulven bilden zu können, das Salz 32 dürfte bereits so stabil sein, daß eine nennenswerte Umsetzung mit 23a nicht mehr beobachtet wird. Auch Kende[23] hat ähnliche Anomalien bei der Umsetzung von Di-n-propyl-cyclopropenon mit dem Salzgemisch aus 31 und 32 in Acetanhydrid beschrieben. Er erhielt in diesem Fall ebenfalls nur Umsetzungsprodukte mit 31.

Ein weiteres negativ substituiertes Fulven konnte durch Reaktion des Cyano-cyclopentadienyl-natriums mit 23a dargestellt werden. Das Cyano-cyclopentadien-salz erhielt ich aus Cyclopentadien und Chlorcyan mit Natriumhydrid[29]. Das zähe braune Reaktionsgemisch wurde auf einer neutralen Aluminiumoxidsäule gereinigt. Nach präparativer schichtchromatographischer Abtrennung der Nebenprodukte wiesen die Elementaranalyse und das NMR-Spektrum auf ein Monocyano-fulven hin. Den Resonanzsignalen der Ringprotonen konnten folgende Kopplungskonstanten entnommen werden: für das Triplett bei 6,65 ppm J= 2,0 Hz, für das Quadruplett bei 6,32 ppm J= 2,0 Hz und J= 4,4 Hz sowie für das Quadruplett bei 6,11 ppm J= 2,0 Hz und J= 4,3 Hz. Diese Kopplungen

stimmen mit denen der Verbindung 33b recht gut überein, so daß aus ihnen ebenfalls Substitution in 3-Stellung gefolgert werden kann, was zur Struktur 37 führt.

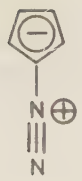


37

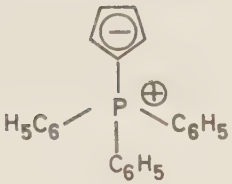
Elektrophile Substitutionen am 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9)

Mit steigendem Elektronendonatorcharakter der Substituenten am C-Atom 6 der Fulvene nimmt die Sextettstabilisierung des fünfgliedrigen Ringes und somit der aromatische Charakter solcher Substanzen zu. Diese Eigenschaft führt chemisch gesehen zu einer Erleichterung elektrophiler Substitutionsreaktionen. So haben Cram und Mitarbeiter[30] Diazocyclopentadien (38) unter Erhaltung des 6 π-Elektronensystems im 5-Ring mit Benzoylnitrat nitrieren, mit Phenyldiazonium-tetrafluoroborat kuppeln und mit N-Brom-succinimid bromieren können. Ramirez und Levy[31] beschreiben die Kupplung des Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid (39) mit Phenyldiazonium-chlorid.

30) D.J.Cram , R.D.Partos, J.Amer.chem.Soc. 85, 1273 (1963)
31) F.Ramirez, S.Levy, J.Amer.chem.Soc. 79, 6167 (1957)



38



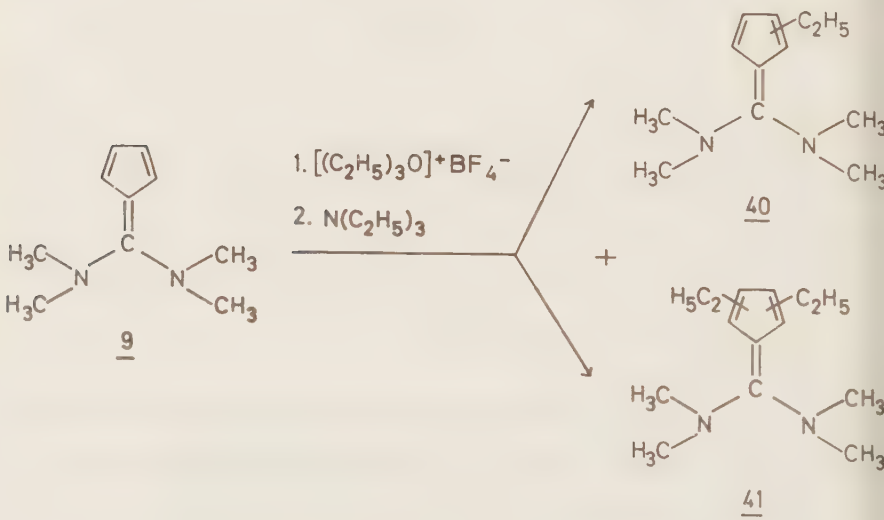
39

Mit meinen Versuchen zur elektrophilen Substitution des 6,6-Bis-dimethylamino-fulvens (9) wollte ich einmal den aromatischen Charakter dieser Substanzklasse in chemischem Sinne darlegen und zum anderen durch Einführen stark elektronenanziehender Substituenten zu Fulvenen kommen, die Rotationsbehinderung zeigen.

Als kleinstes elektrophiles Teilchen gilt das Proton oder Deuteron. Protonierung des 6,6-Bis-dimethylamino-fulvens (9) mit Tetrafluor-borsäure[4] führte allerdings nicht zu definierten kristallinen Fulveniumsalzen. Aus Lösungen von 9 in organischen Solventien fielen auf Zusatz von wasserfreier Tetrafluor-borsäure lediglich Öle aus, die mit Lösungsmittelresten verunreinigt waren und keine gut aufgelösten NMR-Spektren lieferten. Auch in Deuterotrifluoressigsäure als stark saurem Lösungsmittel konnten keine scharfen und eindeutig zu interpretierenden NMR-Signale erhalten werden.

Erwartungsgemäß läßt sich das 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) leicht mit Oxoniumsalzen alkylieren. Durch Umsetzung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat[4] und anschließender Deprotonierung resultierte ein gelbes Öl, das auf Grund der Elementaranalyse kein einheitlich monoalkyliertes Produkt sein konnte.

Im NMR-Spektrum waren die Resonanzsignale für das Methyltriplett und das Methylenquadruplett der C_2H_5-Gruppe mehrfach aufgespalten. Dies deutet auf ein Gemisch von mono- und dialkylierten



Fulvenen der Strukturen 40 und 41 hin.

Die Protonierungs- und Alkylierungsversuche des 6,6-Bis-dimethylamino-fulvens (9) lassen vermuten, daß es für starke Elektrophile keine bevorzugten Angriffsstellen im 5-Ring gibt und die Reaktionsprodukte daher als Gemische anfallen. Die höchste Elektronendichte dürfte jedoch in 2- bzw. 5-Stellung zu suchen sein. Dies bestätigen kürzlich veröffentlichte Deuterierungsversuche am 6-Dimethylamino-fulven (52) von Mannschreck[27], bei denen als Halbwertszeit für den elektrophilen Deuteriumaustausch in 2-Stellung ~ 3,7 Stunden und in

3-Stellung ~170 Stunden gemessen wurden (Versuche bei 60°), wie auch HMO-Berechnungen[32] an derselben Molekel.

In der Literatur wird über Nitrierungen an verschiedenen, dem Fulven ähnlichen Systemen berichtet. So nitrierten Reid und Mitarbeiter[33] Guajazulen sowie Anderson und Mitarbeiter[34] Azulen mit Tetranitromethan. Benzoylnitrat setzten Cram und Partos[30] für die Nitrierung von Diazocyclopentadien ein. Mit Kupfernitrat überführten Anderson und Mitarbeiter[35] Azulen in 1-Nitroazulen. Alle diese Nitrierungsmethoden wurden auch auf das Fulven 9 angewendet. Sie führten aber in keinem Falle zum Erfolg. Selbst bei Temperaturen von -30° war nur Zersetzung zu beobachten. Die gebildeten Primärprodukte werden offenbar von dem jeweiligen Nitrierungsmittel sehr leicht oxydiert.

Als weitere elektrophile Substitutionsreaktion wurde eine Kupplung mit p-Nitro-phenyldiazonium-tetrafluoroborat[30] vorgenommen. Sie führte zwar bei einem Versuch zu dem entsprechenden Fulvenium-salz, ließ sich dann aber trotz verschiedener Abwandlungen der Reaktionsbedingungen nicht reproduzieren. Da die Zersetzung des Kupplungsproduktes erst beim Aufarbeiten einzutreten schien und vermutlich durch das relativ hohe Oxydationspotential des p-Nitro-phenyldiazonium-tetrafluoroborats bedingt war, versuchte ich, die Kupplung mit p-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat zu erreichen. Aber auch mit diesem

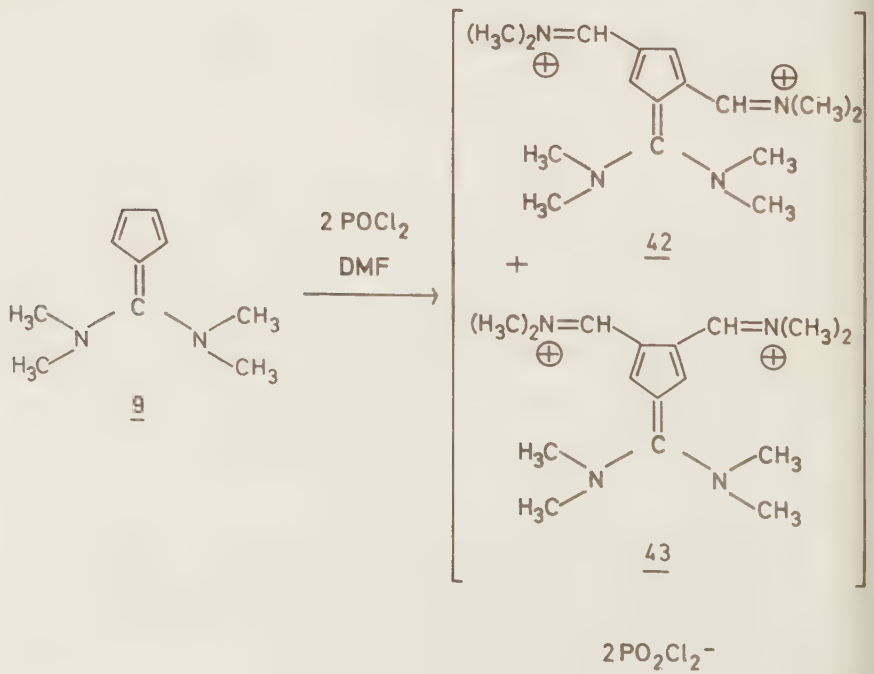
---

32) R.Zahradnik, J.Michl, C.Jutz, Collect.czechoslov.chem. Commun. 30, 3227 (1965)
33) D.H.Reid, W.H.Stafford, W.L.Stafford, J.chem.Soc. (London) 1958, 1118
34) A.G.Anderson jr., R.Scotoni jr., E.J.Cowles, C.G.Fritz, J.org.Chemistry 22, 1193 (1957)
35) A.G.Anderson jr., J.A.Nelson, J.J.Tazuma, J.Amer.chem.Soc. 75, 4980 (1953)

Diazoniumsalz konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden Offensichtlich sind die Fulvene bzw. die als Primärprodukte entstehenden Fulveniumsalze immer noch zu leicht zersetzlich.

Von den üblichen elektrophilen Substitutionsreaktionen gelang mir nur die Formylierung nach Vilsmeier. Friedel-Crafts-Acylierungen wurden nicht unternommen, da ich die dabei zu erwartenden Fulvene bereits durch direkte Synthese erhalten hatte.

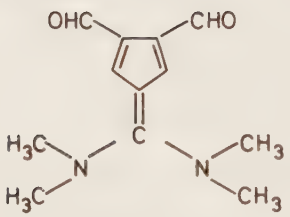
Ließ ich 2 Mol Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid auf 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) einwirken, so entstand ein Gemisch aus wenigstens zwei Bis-immonium-salzen 42 und 43, deren Struktur der Übersichtlichkeit halber schon entsprechend den späteren Hydrolyseergebnissen formuliert werden soll:



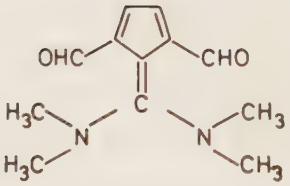
In Abhängigkeit von der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erhielt ich farblose, bei 206 - 208° schmelzende oder gelbe, bei 149 - 150° schmelzende Nadeln. Die farblose Substanz isolierte ich nach vorsichtiger Neutralisation mit 50-proz. Natronlauge bis pH 8 und durch anschließende Extraktion mit Chloroform. Hydrolysierte ich den Ansatz in stark alkalischem Milieu bei etwa pH 13, ließ sich die gelbe Substanz ausschütteln. Beide Produkte können auch nacheinander aus einem Ansatz isoliert werden. Sie fallen jedoch reiner an, wenn man Hydrolysebedingungen wählt, unter denen nur eines der beiden formylierten Fulvene zu extrahieren ist.

Nach der Elementaranalyse sollten beide Substanzen Diformylfulvene sein. Theoretisch müssen hierfür die Strukturen 44a bis 44d in Betracht gezogen werden, entsprechend den Möglichkeiten 34a bis 34d.

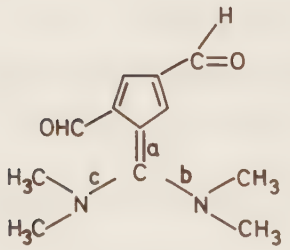
Das IR-Spektrum der gelben Substanz (vgl. Abb. 11) zeigt eine aufgespaltene Bande für die Aldehydcarbonylgruppe bei 1645 cm^{-1} (6,09 μ) bzw. bei 1596 cm^{-1} (6,28 μ).



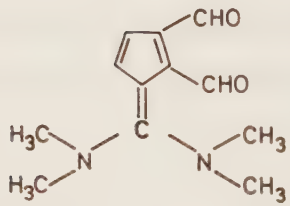
a



b



c



d

44

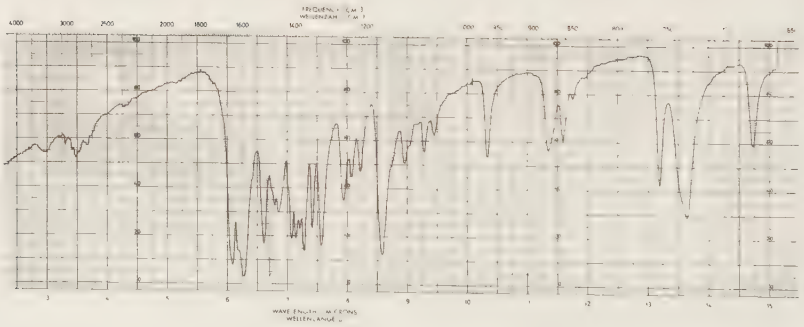


Abb. 11 : IR-Spektrum (KBr) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c)

Das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 12) besteht aus einem Singulett bei 3,13 ppm, einem Dublett bei 3,38 ppm, einem Multiplett bei 7,17 ppm, einem Singulett bei 8,93 ppm und einem Dublett bei 9,75 ppm. Die Intensitäten betragen 6:3:3:2:1:1. Da die Protonensignale der beiden Aldehydgruppen getrennt erscheinen und das IR-Spektrum zwei Carbonylbanden unterschiedlicher Konjugation enthält, läßt sich auf eine unsymmetrische Substitution

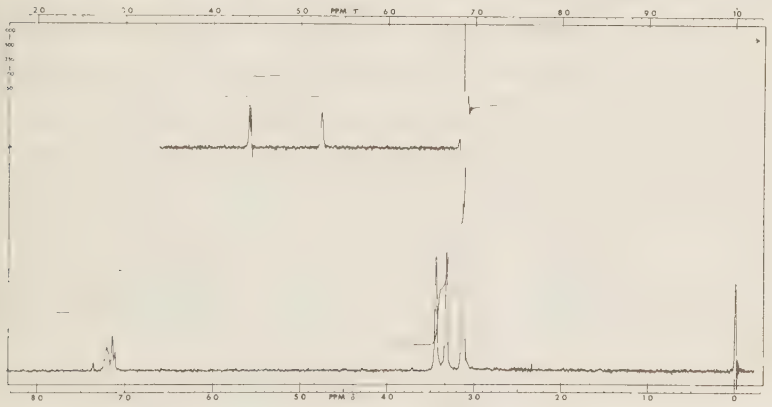


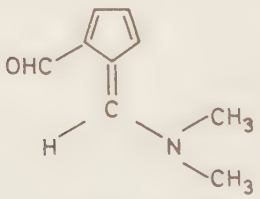
Abb. 12 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c)

entsprechend den Strukturen 44c und 44d schließen. Die Entscheidung zugunsten einer der beiden Möglichkeiten ist wieder nur auf Grund der Kopplungskonstante der Ringprotonen von J= 2,0 Hz möglich. 44d kann damit eindeutig ausgeschlossen werden, denn die gefundene Konstante ist für Wasserstoffatome in 4- und 5-Stellung am Fulvenring zu klein[23-27].

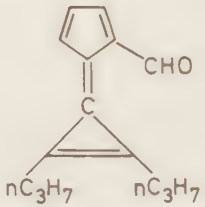
Das Auftreten von drei Resonanzsignalen für die Methylprotonen der Dimethylaminogruppen deutet auf eine Rotations-

behinderung um die Bindungen b oder c hin, bei freier Rotation dürften nur zwei Signale erscheinen.

Das Dublett bei 9,75 ppm muß seiner Lage nach einem Aldehydproton zugeschrieben werden. Dafür kommt vermutlich nur das H-Atom der Formylgruppe am C-4 in Frage, das mit dem Ringproton am C-3 koppelt, denn in dem durch den Anisotropieeffekt zweier Carbonylgruppen am stärksten entschirmten Ringprotonensignal kehrt diese Kopplung wieder. Die Kopplungskonstante beträgt J = 1,0 Hz. Vergleichbare Kopplungen eines Aldehydwasserstoffs mit einem o-ständigen Ringproton wurden auch am 6-Dimethylamino-2-formyl-fulven (45)[27] und dem 1-Formyl-5,6-dipropyl-pentatriafulvalen (46)[23] beobachtet.



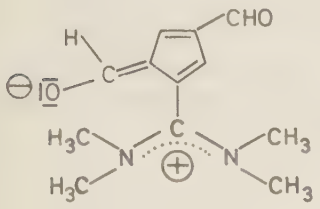
45



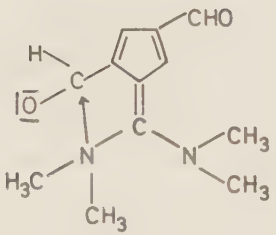
46

Weiterhin zeigt das NMR-Spektrum für das andere Aldehydproton eine ungewöhnliche Verschiebung nach höherem Feld. Wie die spätere Diskussion beim Diformyl-fulven 44a zeigen wird, gehört dieses Proton zur Formylgruppe in 2-Stellung. Die Lage seines Resonanzsignales weist auf einen verminderten Anisotropieeffekt der C=O-Gruppe und somit eine Abnahme ihres Doppelbindungscharakters hin. Diese Beobachtung könnte mit einem

besonderen Anteil der mesomeren Grenzform 44c' am Grundzustand von 44c gedeutet werden.

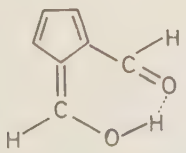


44c'



44c''

Auch im o-Diformyl-cyclopentadien, das in der durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierten Struktur 47 vorliegt, fanden Hafner und Mitarbeiter[36] das Signal des Aldehydprotons bei 8,57 ppm. Nach Angaben von Mannschreck und Kölle[27] absorbiert das Aldehydproton im 6-Dimethylamino-2-formyl-fulven (45) jedoch bei 9,74 ppm. Aus diesem Grunde



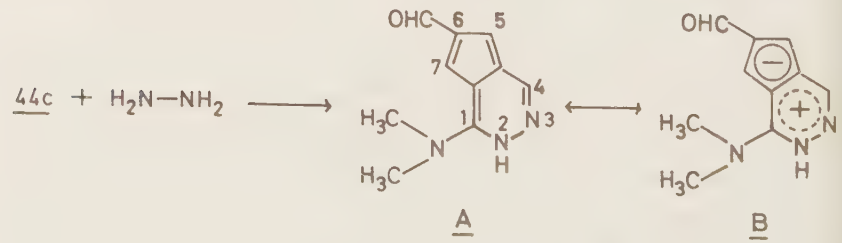
47

scheint der Hinweis auf einen besonderen Anteil der mesomeren Grenzform 44c' für meine Beobachtung keine ausreichende Erklärung zu sein. Kalottenmodelle zeigen, daß sich das freie

36) K.Hafner, H.E.A.Kramer, H.Musso, G.Ploss, G.Schulz, Chem.Ber. 97, 2066 (1964)

Elektronenpaar einer Dimethylaminogruppe und der Carbonylkohlenstoff der 2-Formylgruppe unmittelbar berühren. Dies dürfte zu einer Wechselwirkung im Sinne der Grenzformel 44c" führen und folgerichtig das Aldehydprotonensignal nach höherem Feld verschieben. Vergleichbare transannulare Wechselwirkungen an 8-10-gliedrigen, heterocyclischen Aminoketonen sind durchaus bekannt. Pestemer und Lauerer[37] beobachteten selbst an Lösungen von tertiären Aminen und Aldehyden eine solche Wechselwirkung, die an einer Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum nach längeren Wellen zu erkennen war.

Zur weiteren Stützung der Struktur wurde das Diformyl-fulven 44c mit Hydrazinhydrat umgesetzt. Ich erhielt eine gelbe relativ stabile Verbindung, deren Elementaranalyse vermuten ließ, daß sich unter Abspaltung einer Dimethylaminogruppe das 1-Dimethylamino-6-formyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (48) gebildet hatte.



48

Im NMR-Spektrum (vgl. Abb. 13) erscheinen Signale bei 3,09 ppm (Singulett für 6 H), bei 7,10 ppm (Singulett mit angedeuteter

37) M.Pestemer, D.Lauerer, Angew.Chem. 72, 612 (1960)

Aufspaltung für 2 H), bei 8,93 ppm (ebenfalls Singulett mit angedeuteter Aufspaltung für 2 H) und bei 12,20 ppm (sehr breites Singulett für 1 H). Das schwach aufgespaltene Singulett bei 8,93 ppm gibt die H-Atome an den beiden ursprünglichen Formylgruppen wieder. Das breite Signal bei 12,20 ppm

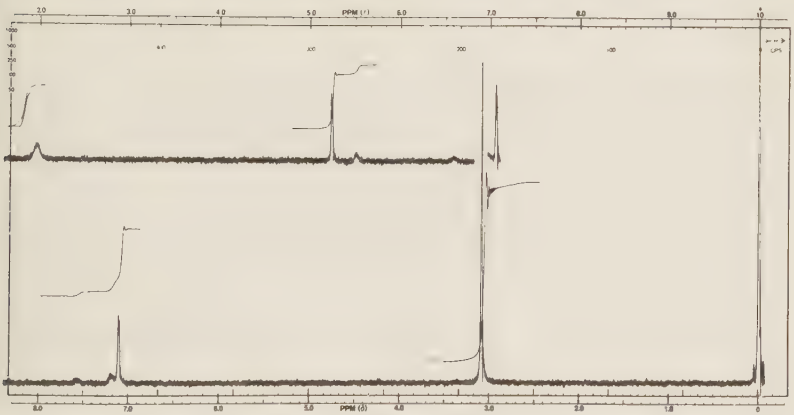


Abb. 13 : NMR-Spektrum (Pyridin) von 1-Dimethylamino-6-formyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (48)

kann mit einiger Sicherheit einem NH-Proton zugeschrieben werden Die Protonen des 5-Ringes absorbieren bei 7,10 ppm. Diese Daten stützen in Verbindung mit dem IR-Spektrum (ν_{NH} 3040 u. 3170 cm^{-1}; ν_{CO} 1587 cm^{-1}) und der Elementaranalyse die vorgeschlagene Cyclopenta[d]pyridazin-Struktur 48. Eines Kommentars bedarf auch hier die Absorption des Aldehydprotons bei 8,93 ppm, die zu so hohem Feld verschoben ist, daß sie praktisch mit dem Wasserstoff am Pyridazinring zusammenfällt. Hierin kommt vermutlich die besonders hohe Elektronendichte im 5-Ring zum Ausdruck, wie sie von

der dipolaren Grenzstruktur 48B angedeutet wird. Die Bildung von 48 aus 44c erbringt somit einen chemischen Beweis, daß eine der beiden Formylgruppen in der 2-Stellung des Fulvenringes gebunden sein muß.

Das IR-Spektrum (vgl. Abb. 14) des farblosen Diformyl-fulvens zeigt ebenfalls zwei Carbonylbanden bei 1626 cm^{-1} (6,16 μ) und bei 1597 cm^{-1} (6,27 μ). Im NMR-Spektrum (vgl. Abb. 15) erschei-

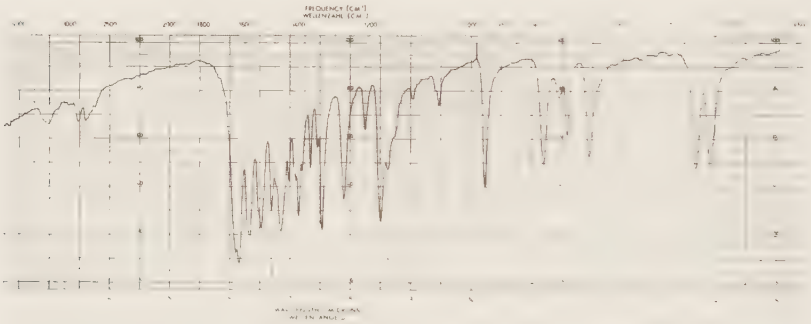


Abb. 14 : IR-Spektrum (KBr) von 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a)

nen die Protonen der Dimethylaminogruppen, beider Aldehydgruppen und der Ringprotonen jeweils als ein scharfes Singulett bei 3,17 ppm, 6,92 ppm und 9,73 ppm. Sie ließen sich auch durch magnetisch stark anisotrope Lösungsmittel wie z.B. Nitrobenzol, Chinolin oder Pyridin nicht aufspalten. Bei dieser Verbindung müßte es sich demnach um ein symmetrisch substituiertes Diformyl-fulven handeln.

Eine Entscheidung zwischen den beiden symmetrischen Strukturen von 44 zugunsten von 44a wurde auf Grund folgender Überlegungen getroffen. Ein Angriff des Formylierungsmittels in

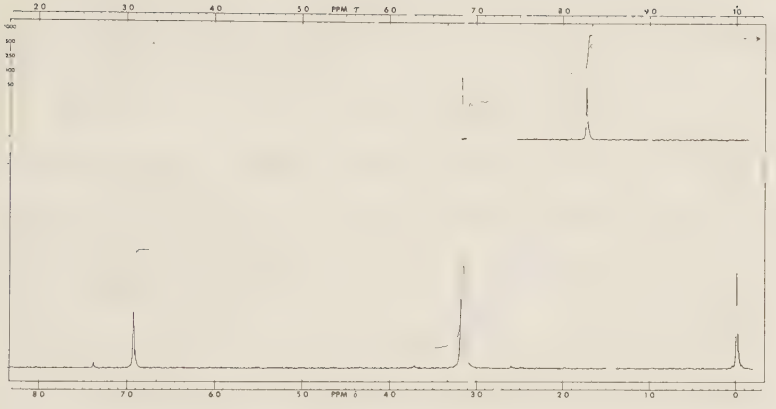


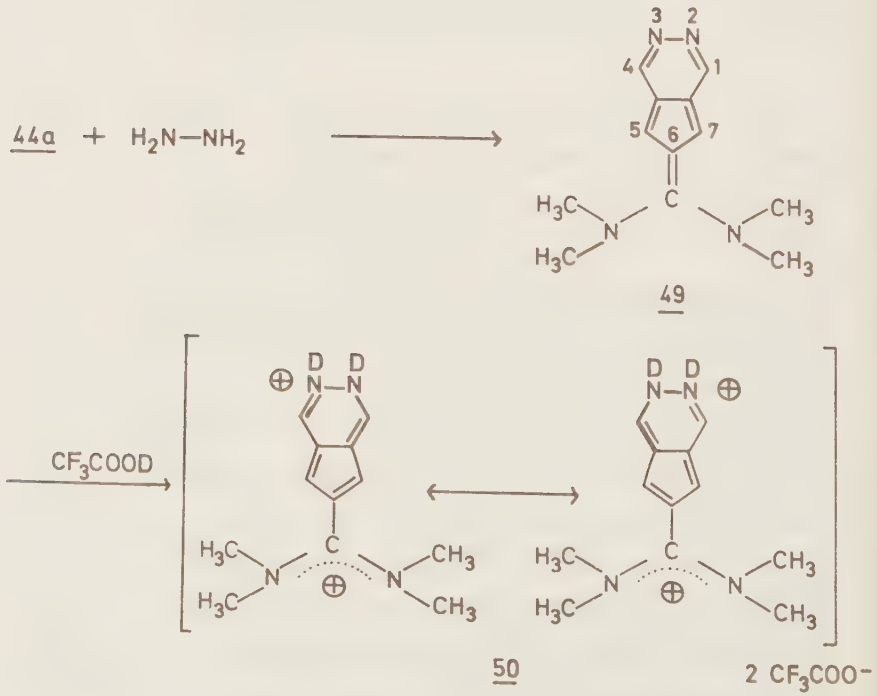
Abb. 15 : NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a)

2- und 5-Stellung des Fulvenringes ist wenig wahrscheinlich, zumal eine weitgehend planare Anordnung der Substituenten für die Stabilisierung des als Zwischenprodukt gebildeten Bis-immonium-salzes (42/43) Voraussetzung ist. Ferner zeigt keins der Aldehydprotonen des symmetrischen Diformyl-fulvens im NMR-Spektrum eine Verschiebung zu höherem Feld, wie sie für 44c ausführlich diskutiert wurde.

Um diese Entscheidung auch durch eine chemische Reaktion abzusichern, setzte ich 44a, ebenso wie zuvor 44c, mit Hydrazinhydrat um. Es entstand eine tiefrote, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung, die sich schnell zersetzte. Aus diesem Grunde konnte keine völlig befriedigende Elementaranalyse erhalten werden, die mit der Struktur des 6-Bis-dimethylamino-methyliden-cyclopenta [d] pyridazin (49) übereinstimmte.

Die gefundenen Kohlenstoffwerte lagen um etwa 6 Prozent zu niedrig, die Stickstoffwerte um 1/2 Prozent zu hoch. Ich vermute, daß das auf eine schnelle Oxydation der Substanz durch Luftsauerstoff zurückzuführen ist.

Lediglich in Deuterotrifluoressigsäure ließ sich ein brauchbares NMR-Spektrum aufnehmen, das der Struktur des in stark saurer Lösung zu erwartenden Dikations 50 durchaus entsprach. Es zeigte Singuletts bei 3,38 ppm, 9,47 ppm und 12,83 ppm mit den Intensitäten 12:2:2,5. Das Signal bei 3,38 ppm müßte den Protonen der beiden Dimethylaminogruppen zuzuordnen sein.



Unter dem Einfluß der zweifach positiven Ladung werden die beiden 5-Ringprotonen (9,47 ppm) und die beiden ursprünglichen Aldehydprotonen (12,83 ppm) stark nach tieferem Feld verschoben. Wie sich experimentell durch Zugabe nichtdeuterierter Trifluoressigsäure zeigen ließ, fiel das Signal bei 12,83 ppm mit dem Signal für den restlichen Anteil nichtdeuterierter Trifluoressigsäure zusammen. Dies erklärte einerseits die beobachtete Intensität von 2,5 und deutete andererseits auf einen schnellen Austausch der ursprünglichen Aldehydprotonen mit dem Säureproton der Trifluoressigsäure hin. Ich glaube, daß diese Befunde die Struktur 44a weiter stützen.

Die unterschiedliche Farbintensität der beiden Substanzen 44a und 44c spiegelt sich auch in den UV-Spektren wider (vgl.Abb. 16). Während die Absorptionsmaxima der farblosen Verbindung 44a bei 300 und 346 nm liegen, beobachtete ich für das gelbe Fulven 44c eine bathochrome Verschiebung um etwa 40 nm für die längstwellige Bande. Diese Verschiebung beruht auf der längeren Konjugationskette, die das 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c) gegenüber dem 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a) aufweist.

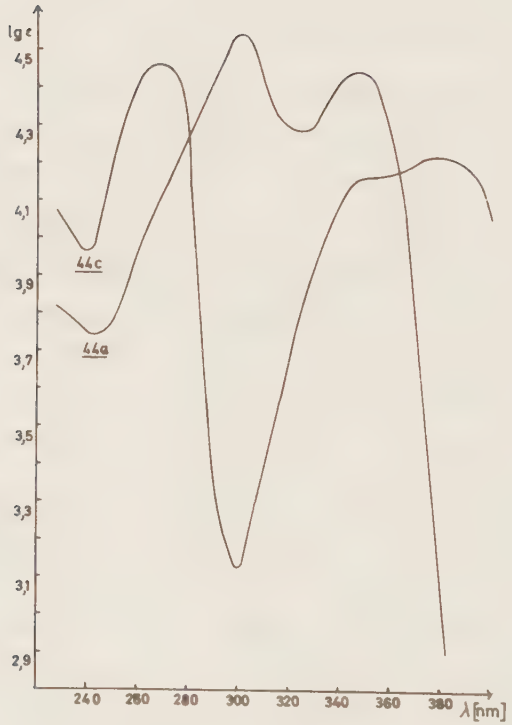
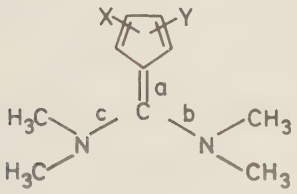


Abb. 16 : UV-Spektren (CH_2Cl_2) von 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c) und 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a)

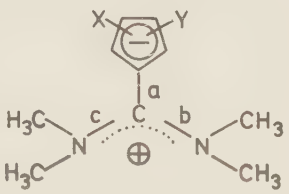
Rotationsbehinderungen an substituierten 6,6-Bis-dimethylamino-fulvenen

Wie bereits angedeutet wurde, interessierten mich 6,6-Bis-dimethylamino-fulvene mit stark elektronegativen Substituenten vor allem wegen der hier zu erwartenden Rotationsbehinderungen.

Derartige Gruppen (X und Y) sollten den Elektronenzug des 5-Ringes verstärken und den Anteil der dipolaren Form B am Grundzustand der Molekel 51 entscheidend erhöhen. Wird der



A



B

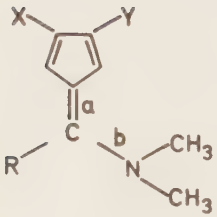
51

Grundzustand im wesentlichen durch die Grenzformel A beschrieben, so müßte freie Rotation um die C-N-Bindungen b und c erfolgen, während die Rotation um die C=C-Doppelbindung a blockiert ist. Umgekehrt sollte eine Molekel, deren Eigenschaften hauptsächlich von der Grenzform B wiedergegeben werden, frei um a rotieren können und Behinderung um b und c zeigen.

Dieses Problem der Rotationsbehinderung heterosubstituierter Fulvene wurde während der Anfertigung dieser Arbeit von verschiedenen Arbeitskreisen aufgegriffen[25,38-41]. Dabei konnten an geeigneten Vertretern mit einer Dimethylaminogruppe in 6-Stellung (vgl. 52 bis 54) Rotationsbehinderungen um beide in Frage kommenden Bindungen a und b beobachtet werden.

---

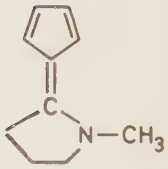
38) A.Mannschreck, U.Kölle, Tetrahedron Letters (London) 1967, 86
39) A.P.Downing, W.D.Ollis, I.O.Sutherland, Chem.Comm. 1967, 143
40) A.P.Downing, W.D.Ollis, I.O.Sutherland, Chem.Comm. 1968, 1053
41) A.P.Downing, W.D.Ollis, I.O.Sutherland, J.chem.Soc. (B) 1969, 1



52 R=X=Y=H

53 R=H; X=Y=CHO

54 $R=CH_3$; X=Y=H



55

Bei Raumtemperatur erfolgt beim unsubstituierten 6-Dimethylamino-fulven (52) schnelle Rotation um die C-N-Bindung b, und man erhält nur ein Signal für die Protonen der beiden N-Methylgruppen. Unterhalb von -17° (in Hexadeuteroaceton[25,38] und Deuterochloroform/Hexafluorbenzol[39] 1:3) ist diese Rotation gehindert, so daß zwei Methylsignale erscheinen. Die Bindung a rotiert bei Raumtemperatur nicht, denn die Ringprotonen geben im NMR-Spektrum ein ABCD-Signal[25]. Durch Erwärmen der Lösung von 52 in Dimethylacetamid auf 170° konnten Crabtree und Bertelli den beginnenden Übergang des ABCD-Spektrums in ein AA'BB'-Spektrum beobachten. In Dimethylsulfoxid, das den polaren Übergangszustand besonders gut stabilisiert, fanden Ollis und Mitarbeiter[40] freie Rotation oberhalb 148°, was einer Aktivierungsenthalpie von 22,1 $\pm$ 0,5 kcal/Mol entspricht. Allerdings erscheint mir diese Angabe nicht widerspruchsfrei zu sein, denn für das 6-Dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (53) wurde in einer ersten diesbezüglichen Kurzmitteilung des Arbeitskreises von Ollis im gleichen Lösungsmittel eine Aktivierungsenthalpie von mehr als 24,7 kcal/Mol errechnet[39]. Spätere Messungen[41] bei noch höherer Temperatur ergaben sogar einen Wert von mehr als

27 kcal/Mol. Da die beiden Formylgruppen die Elektronenverschiebung zum 5-Ring hin unterstützen, sollte der Doppelbindungscharakter der exocyclischen C=C-Bindung und somit die Aktivierungsenthalpie für freie Rotation um a in 53 kleiner sein als in 52. Auf diese offensichtliche Diskrepanz wird zwar in der soeben erschienenen ausführlichen Arbeit von Ollis[41] hingewiesen, jedoch geben die Autoren hierfür keinerlei einleuchtende Erklärung. Auffallend ist, daß die $\Delta G^{\neq}$ - Werte für das zuletzt genannte Fulven aus der Ungleichheit der beiden N-Methylsignale bis zu Temperaturen von 160° bzw. 180° ermittelt wurden. Während diese Aussage meines Erachtens eindeutig ist, erhebt sich die Frage, ob sich aus dem Übergang eines ABCD-Spektrums in ein AA'BB'-Spektrum wirklich zuverlässige $\Delta G^{\neq}$ -Werte errechnen lassen.

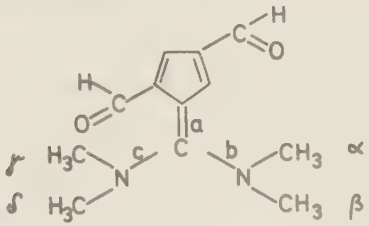
Interessanterweise wird durch einen Alkylsubstituenten in 6-Stellung die Energiebarriere für die Rotation um die Bindung a wesentlich wirksamer herabgesetzt als durch stark elektronenziehende Substituenten im 5-Ring. Dies zeigt das Beispiel des 6-Dimethylamino-6-methyl-fulvens (54), für das Ollis und Mitarbeiter kürzlich eine Aktivierungsenthalpie von 16,4 ± 0,5 kcal/Mol (in DMSO) bzw. 17,5 ± 0,5 kcal/Mol (in $CDCl_3$) gemessen haben[40]. Diese Beobachtung wird auch von Crabtree und Bertelli[25] bestätigt, die für 55 einen $\Delta G^{\neq}$ -Wert von 18,3 kcal/Mol (in CH_3CN) angeben. Nach Ollis und Mitarbeitern soll die Methylgruppe einmal den dipolaren Übergangszustand bei Rotationen um a durch ihren +I-Effekt wirksamer stabilisieren als das H-Atom

in 52 und zum anderen destabilisiert sie den Grundzustand infolge sterischer Effekte.

Bei eigenen Messungen am 6,6-Bis-dimethylamino-fulven 9 konnte bis zu Temperaturen von -80° keine Aufspaltung des Singuletts für die vier Methylgruppen an den Stickstoffatomen beobachtet werden. Dieses Ergebnis deutet auf ungehinderte Rotation um die C-N-Bindungen b und c hin. Einer solchen Folgerung widersprechen scheinbar die zuvor diskutierten Beobachtungen von Ollis[39], Crabtree[25] und Mannschreck[38] über eine Rotationsbehinderung um b im 6-Dimethylamino-fulven 52, zumal das für 9 gemessene Dipolmoment (5,45 D)[6] um ein Debeye größer ist als das von 52 (4,5 D)[3] und für 9 eindeutig einen höheren Anteil der dipolaren Form am Grundzustand erkennen läßt. Da aber in 9 die positive Teilladung am C-6 auf zwei C-N-Bindungen verteilt ist, dürfte der Doppelbindungscharakter der Einzelbindungen b und c dennoch kleiner sein als in 52. Auch für andere im Laufe dieser Arbeit dargestellte, im 5-Ring substituierte und unsubstituierte 6,6-Diamino-fulvene fand ich bei Tieftemperatur-NMR-Messungen keine Rotationsbehinderung. Allerdings konnten das 6,6-Bis-piperidino-fulven (21c) und das 6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (21k) wegen technischer Schwierigkeiten nur bis -45° vermessen werden.

Eine Ausnahme macht nur das im 5-Ring durch zwei Formylgruppen substituierte 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven 44c, das bei den NMR-Messungen eine charakteristische Temperaturabhängigkeit zeigte. Bei -20° erhält man für jede der vier N-Methylgruppen ein getrenntes Signal, wodurch Rotationsbehinderung um

alle drei Bindungen a,b und c bewiesen wird. Bei Raumtemperatur kann schon eine der C-N-Bindungen frei rotieren, denn die beiden Methylsignale bei höherem Feld sind bereits zusammengefallen.



44c

Ich vermute, daß es sich hierbei aus folgenden Gründen um die γund δ-Methylgruppen handeln muß. Wie aus einem Kalottenmodell der Verbindung 44c hervorgeht, ist die γ,δ-Dimethylaminogruppe infolge sterischer Behinderung weitgehend aus der Molekelebene herausgedreht, während die α,β-Dimethylaminogruppe in Konjugation zum Doppelbindungssystem steht. Daher sollte die positive Teilladung am C-6 hauptsächlich dem N-Atom der konjugierten Dimethylaminogruppe weitergegeben werden, und man sollte ihr Resonanzsignal folglich bei tieferem Feld erwarten. Diese Überlegung wird von dem in Chinolin aufgenommenen NMR-Spektrum gestützt. Es zeigt eine Umkehr der relativen Lagen für die Resonanzsignale an beiden N-Atomen. Als π-Base dürfte das Chinolin bevorzugt mit dem C-6 und dem konjugierten N-Atom in Wechselwirkung treten. Dadurch werden die α,β-Methylgruppen stärker abgeschirmt als die aus der Ebene herausgedrehten γ,δ-CH_3-Gruppen. Argumente auf Grund des Anisotropieeffektes der 2-Formyl

gruppe haben wenig Aussagekraft[42], da im vorliegenden Fall nicht genau ersichtlich ist, ob die γ,δ-Methylgruppen hiervon abgeschirmt werden sollten oder nicht.

Bei Temperaturen über 80° ist auch ungehinderte Rotation um die andere C-N-Bindung (b) möglich, denn hier zeigt das NMR-Spektrum nur noch zwei Methylsignale. Durch weitere Temperatursteigerung (in Chinolin) bis 147° wurde lediglich eine allmähliche Signalnäherung, jedoch keinerlei Anzeichen einer erneuten Verschmelzung beobachtet. Damit bleibt die Rotation um die Bindung a bis zu dieser Temperatur blockiert und die hierfür notwendige Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ muß nach der Eyring-Gleichung[43] größer als 22 kcal/Mol sein.

Durch schrittweises Abkühlen bzw. Erwärmen wurden die genauen Koaleszenz-Temperaturen für die Rotationsbehinderung um die Bindungen c und b als -7° und +75° (in $CDCl_3$) ermittelt (vgl. Abb. 17). Hieraus kann man die $\Delta G^{\ddagger}$-Werte berechnen. Für die Bindung c ergibt sich $\Delta G^{\ddagger}$ =13,9 ± 0,2 kcal/Mol, für die Bindung b $\Delta G^{\ddagger}$ = 18,4 ± 0,2 kcal/Mol.

Da die γ,δ-Dimethylaminogruppe bereits aus sterischen Gründen weitgehend aus der Ringebene herausgedreht ist, sollte sie erwartungsgemäß die kleinste Energiebarriere für eine Rotation um die C-N-Bindung c aufweisen. Für die mit den π-Elektronen der Doppelbindung konjugierte α,β-Dimethylaminogruppe muß ein entsprechend höherer Energiebetrag aufgewendet werden. Über-

---

42) G.J.Karabatsos, G.C.Sonnichsen, N.Hsi, D.J.Fenoglio, J.Amer.chem.Soc. 89, 5067 (1967)
43) A.Rieker, H.Kessler, Tetrahedron 23, 3727 (1967)

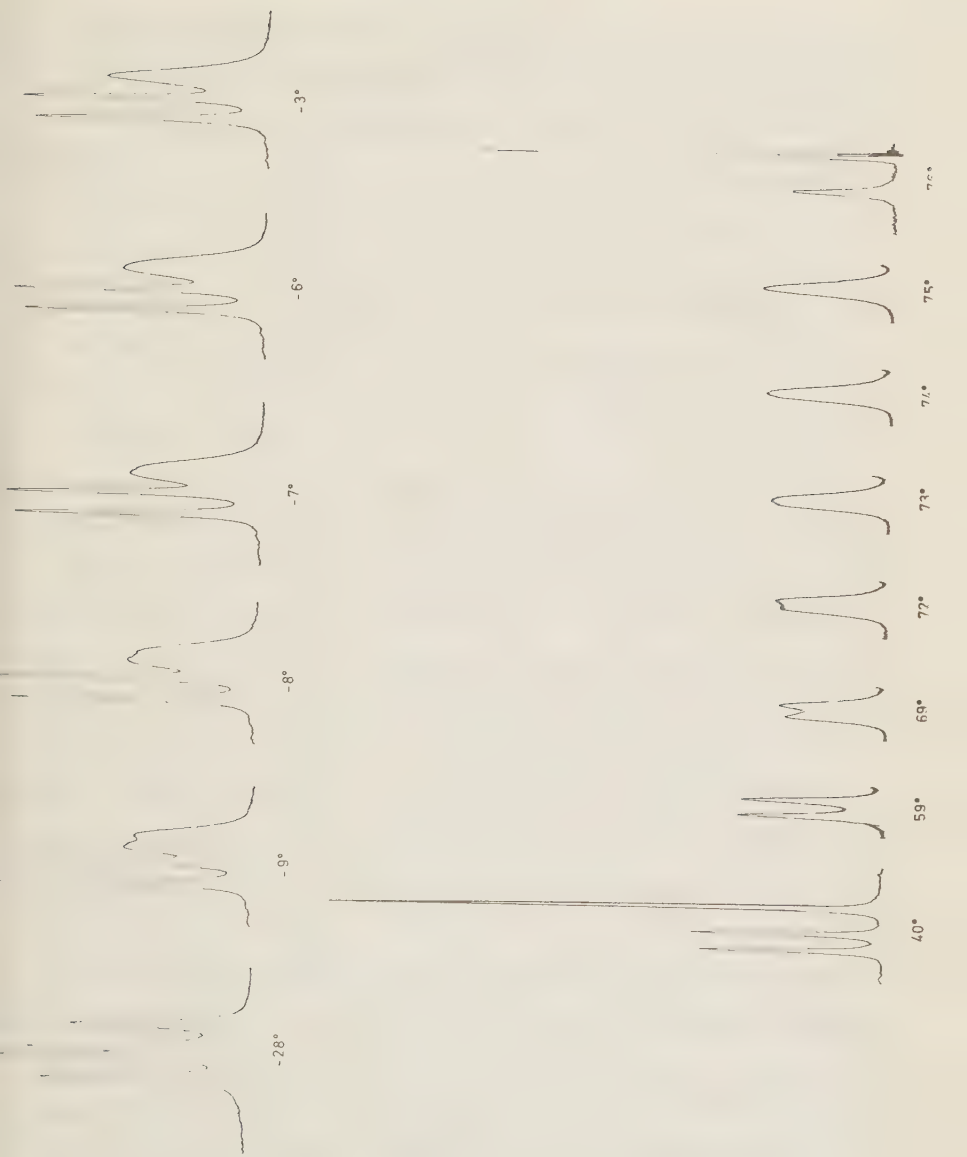


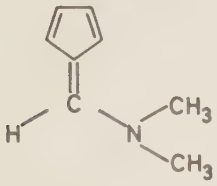
Abbildung 17: Koaleszenz-Signale von 6,6-Bis-dimethyl-amino-2,4-diformyl-fulven (44c) im NMR-Spektrum

raschenderweise reicht der Einfluß der beiden Formylgruppen nicht aus, die Rotation um die C1=C6-Bindung soweit zu erleichtern, daß sie in meßbare Temperaturbereiche fällt.

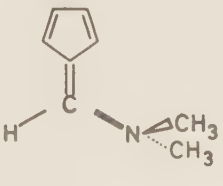
Der nicht genau abzuschätzende sterische Effekt der 2-Formylgruppe läßt 44c zu einem Sonderfall werden, der keine Rückschlüsse auf das Verhalten anderer in 2-Stellung unsubstituierter 6,6-Diamino-fulvene erlaubt. Dies zeigt eine Gegenüberstellung mit meinen Messungen am 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformylfulven (44a) besonders deutlich. Hier konnte bis zu Temperaturen von -76° keine Behinderung einer Rotation um die Bindungen b und c beobachtet werden. Wie schon erwähnt,dürfte in 44c die positive Teilladung am C-6 hauptsächlich an die konjugierte Dimethylaminogruppe weitergegeben werden, und die Energiebarriere für die Rotation um die Bindung b liegt dann in derselben Größenordnung, wie sie von anderen Autoren für heterosubstituierte Fulvene mit nur einer Dialkylaminogruppe (z.B. 52 oder 53) gefunden wurde.

Diese Ergebnisse, insbesondere die schnelle Rotation von 44a bei tiefer Temperatur, zeigen, daß es mit Hilfe der NMR-Spektroskopie vermutlich nicht möglich sein wird, die Rotationsbarriere um die C-N-Bindungen für sterisch ungehinderte 6,6-Dialkylaminofulvene zu messen und auf diesem Wege zu einer Aussage über das Ausmaß der Elektronendelokalisierung in diesen Substanzen zu kommen. Dies läßt sich auch aus den inzwischen für das 6-Dimethylamino-fulven (52) veröffentlichten Daten herleiten. Ollis und Mitarbeiter[39] fanden für die Rotation um Bindung b in 52 eine Aktivierungsenthalpie von 13,5 kcal/Mol, die als Maß für die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand A und dem Übergangs-

zustand B mit nicht konjugierter Dimethylaminogruppe gelten kann. B enthält noch das gekreuzt konjugierte π-Elektronen-



A



B

52

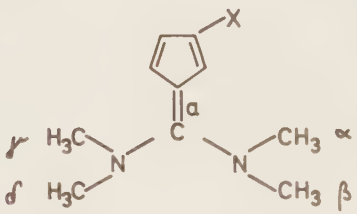
system des einfachsten Fulvens, für das aus thermischen Messungen eine Resonanzenergie von 12 kcal angenommen wird[44]. Nach Ollis sollte daher der Grundzustand A von 52 eine "Resonanzenergie" von mindestens 12,0 + 13,5 = 25,5 kcal/Mol aufweisen. Für das 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) entspräche dieser letzte Wert der Energie des Übergangszustandes für die Rotation um die Bindung b oder c, denn die nicht rotierende Dimethylaminogruppe wäre dann immer noch mit dem Fulvensystem konjugiert. Wollte man daher im Bereich der Raumtemperatur eine Rotationsbehinderung für 9 um b oder c messen, so müßte die "Resonanzenergie" im Grundzustand um etwa 15 kcal/Mol größer sein als in 52. Daß dies keinesfalls zu erwarten ist, zeigt die Differenz ihrer Dipolmomente, die nur 1 Debeye beträgt.

Im Vergleich zu den 6-Dialkylamino-fulvenen sollte die Rotation um die C1=C6-Doppelbindung bei den 6,6-Bis-dialkylaminofulvenen erleichtert sein. Eine solche Untersuchung mit Hilfe

---

44) J.H.Day, C.Oestreich, J.org.Chemistry 22, 214 (1957)

der NMR-Spektroskopie wird wegen der höheren Symmetrie für die zuletzt genannte Gruppe jedoch erschwert. Eine Aussage könnte man von 6,6-Bis-dimethylamino-fulvenen mit einem Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung erwarten, beispielsweise bei 33b oder 37.



33b X= $COOCH_3$

37 X= CN

33b gibt bei Raumtemperatur nur ein Signal für beide Dimethylaminogruppen und durch Abkühlen auf -60° ließ sich auch keine Aufspaltung erreichen. Entweder ist die Rotation um Bindung a bereits so schnell, daß sie außerhalb der Zeitskala des NMR-Gerätes liegt oder der Einfluß der Methoxycarbonylgruppe reicht für eine unterschiedliche Verschiebung der α,ß-CH_3-Gruppen nicht mehr aus.

Ein weiterer Weg zur Beantwortung dieser Frage wären Messungen von 6,6-Diamino-fulvenen, die an den Stickstoffen nicht symmetrisch substituiert sind. Sobald es sich hier aber nur um unterschiedliche Alkylgruppen handelt, besteht kaum Hoffnung auf ein deutlich sichtbares ABCD-Spektrum der Ringprotonen, welches

Voraussetzung für eine Aussage ist. Sind die Unterschiede in den Stickstoffsubstituenten größer, so wird dies in der Regel mit stärkeren Basizitätsunterschieden beider N-Atome erkauft.

Daher haben wir auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung verzichtet und wollen in Zusammenarbeit mit dem Mineralogischen Institut in Erlangen durch Röntgenstrukturanalysen die Bindungsverhältnisse in verschiedenen heterosubstituierten Fulvenen klären[45].

45) H.Burzlaff, K.Hartke, R.Salamon, G.Salamon, Acta crystallogr. (Copenhagen), im Druck

Zusammenfassung

Ausgehend von S-methylierten tetrasubstituierten Isothiuronium-jodiden und Cyclopentadienyl-natrium wurden eine Reihe von 6,6-Diamino-fulvenen mit unterschiedlich großen aliphatischen oder aromatischen N-Substituenten synthetisiert. Eine zweite, apparativ weniger aufwendige Darstellungsmethode für diese Substanzklasse aus Cyclopentadien und Chlorformamidinium-chloriden als elektrophilen Reaktionspartnern in Gegenwart von Triäthylamin führte nur in einem begrenzten Anwendungsbereich zum Erfolg. Die spektroskopischen Daten der 6,6-Diamino-fulvene zeigen mit zunehmender Raumerfüllung der N-Substituenten kaum Abweichungen voneinander. Offenbar wird die sterische Spannung durch Drehen der C-N-Bindungen aus der Konjugationsebene vermindert und nicht durch eine Verdrillung der exocyclischen C=C-Doppelbindung.

Zur Untersuchung über vermutete Rotationsbehinderungen um die exocyclische C=C-Doppelbindung und um die C-N-Bindungen wurden einige 6,6-Bis-dimethylamino-fulvene mit stark elektronenziehenden Gruppen im 5-Ring auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Einmal kondensierte ich negativ substituierte Cyclopentadienyl-salze mit Chlorformamidinium-chloriden, zum anderen wurde die direkte elektrophile Substitution des 6,6-Bis-dimethylamino-fulvens versucht. Auf dem ersten Weg erhielt ich 6,6-Bis-dimethylamino-methoxycarbonyl-fulvene und ein 6,6-Bis-dimethylamino-cyano-fulven. Die elektrophile Substitution

gelang nur mit dem Vilsmeier-Reagens und lieferte 6,6-Bis-dimethylamino-diformyl-fulvene.

Die NMR-Messungen an unsubstituierten und substituierten Fulvenen zeigten mit einer Ausnahme im meßbaren Temperaturbereich keine Rotationsbehinderung um die C-N-Bindungen. Lediglich bei dem 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven wurde eine Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren beobachtet, die eine Rotationsbehinderung um beide C-N-Bindungen beweist. Anzeichen für eine Rotation um die exocyclische C=C-Doppelbindung wurden nicht gefunden. Sie ist entweder so schnell, daß sie außerhalb der Zeitskala des NMR-Gerätes liegt, oder nicht zu erkennen, da der Einfluß der Ringsubstituenten für eine deutlich sichtbare Verschiebung der N-Methylsignale nicht ausreicht.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Opfer-Schaum-Block bestimmt, sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten PE 221 und PE 237 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, die NMR-Spektren mit den Geräten A-60 und A-60A der Varian Associates und die UV-Spektren mit dem Zeissgerät PMQ II. Die Dipolmomente wurden mit dem Dipolmeter 01 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb. bestimmt. Als Lösungsmittel diente Benzol. Die bei 20° gemessenen Werte wurden nach der Methode von Guggenheim[46] und Smith[47] ausgewertet (s.Anhang).

Alle Umsetzungen mit Cyclopentadienyl-natrium wurden in einer Spezialapparatur vorgenommen, die es ermöglichte, unter Reinststickstoff Festsubstanzen zur Lösung des Cyclopentadienyl-natrium in Tetrahydrofuran hinzuzufügen. Vor Gebrauch wurde die Apparatur mehrmals unter Abflammen evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Die Jodidbestimmungen erfolgten durch Titration nach Volhard, beim Salz 18m nach vorherigem Erwärmen mit 6 n Salpetersäure.

---

46) E.A.Guggenheim, Trans.Faraday Soc. 45, 714 (1949); 47, 573 (1951)
47) T.W.Smith, Trans.Faraday Soc. 46, 394 (1950)

N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-thioharnstoff (15a)

23 g (0,2 Mol) Thiophosgen wurden in 250 ml trockenem Benzol gelöst und unter Eiskühlung 29,2 g (0,4 Mol) Methylisopropylamin in 50 ml Benzol zugetropft. Dann wurde 2 Stunden zum Rückfluß erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das Hydrochlorid wurde abgesaugt und das Benzol abgezogen. Die zurückbleibende gelbbraune Flüssigkeit (Thiocarbaminsäurechlorid) wurde in 250 ml Äther gegeben und mit weiteren 29,2 g (0,4 Mol) Methylisopropylamin versetzt. Man erwärmte 30 Stunden lang, ließ den Ansatz 3 Tage stehen, saugte abermals vom Hydrochlorid ab, schüttelte die Lösung des Thioharnstoffes mit Wasser aus, trocknete dann die ätherische Phase mit Calciumsulfat und entfernte den Äther am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und lieferte ein gelbes Öl.

Sdp. 130 - 132° / 10 Torr

Ausbeute: 16,5 g = 43 % der Theorie

Analyse: $C_9H_{20}N_2S$ (188,34)

3,417 mg Substanz: 7,18 mg CO_2 und 3,294 mg H_2O

3,914 mg Substanz: 0,529 ml N_2 bei 735 Torr und 27,5°

14,16 mg Substanz: 7,5 ml 0,02 n $Ba(ClO_4)_2$-Lösung

Ber.:	C 57,40	H 10,70	N 14,88	S 17,03
Gef.:	C 57,34	H 10,79	N 14,85	S 16,98

IR-Banden (Film): 1488, 1387, 1350, 1307, 1206 und eine breite Bande bei 1106 cm^{-1}.

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Dublett (12 H) bei 1,23 ppm; Singulett (6 H) bei 2,87 ppm und Septett (2 H) bei 4,62 ppm.

N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-thioharnstoff (16a)

Als Ausgangsmaterial diente N,N-Diisopropyl-thiocarbaminsäurechlorid (14a), das zunächst aus Thiophosgen und Diisopropylamin dargestellt wurde. Man versetzte 23 g (0,2 Mol) Thiophosgen in 200 ml Benzol langsam mit 45 g (0,45 Mol) Diisopropylamin in 100 ml Benzol, erwärmte dann 1 Stunde zum Rückfluß und ließ 24 Stunden stehen. Das Hydrochlorid wurde abgesaugt und das Benzol abgezogen. Der Rückstand kristallisierte. Er wurde aus Äther bei 4° umkristallisiert und direkt weiterverarbeitet. Hierzu wurden 15,3 g (0,085 Mol) Thiocarbaminsäurechlorid (14a) in 250 ml Äther gelöst und mit 7,7 g Dimethylamin (in absolutem Äthanol) versetzt. Man erwärmte 4 Stunden, trennte von dem ausgefallenen Hydrochlorid ab und entfernte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe destilliert und lieferte ein gelbes Öl. Sdp. 65° / 0,2 Torr

Ausbeute: 5,8 g = 37 % der Theorie (bezogen auf Thiocarbaminsäurechlorid)

Analyse: $C_9H_{20}N_2S$ (188,34)

2,944 mg Substanz: 6,216 mg CO_2 und 2,816 mg H_2O

3,515 mg Substanz: 0,463 ml N_2 bei 733 Torr und $27,3^{\circ}$

8,38 mg Substanz: 4,5 ml 0,02 n $Ba(ClO_4)_2$-Lösung

Ber.:	C 57,40	H 10,70	N 14,88	S 17,03
Gef.:	C 57,62	H 10,70	N 14,44	S 17,21

N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-thioharnstoff (17a)

37 g (0,3 Mol) N,N-Dimethyl-thiocarbaminsäurechlorid (14b)[13] wurden in 300 ml trockenem Benzol gelöst und 52 g (0,6 Mol) über Kaliumhydroxid getrocknetes Morpholin in 100 ml Benzol zugetropft. Nach 24 Stunden war die Reaktion vollständig erfolgt ohne zu erwärmen. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand aus Äther bei -60° umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.

Schmp. 56°

Rohausbeute: 46,5 g = 90 % der Theorie, nach Umkristallisieren 40 g = 77 % der Theorie

Analyse: $C_7H_{14}N_2OS$ (174,27)

5,816 mg Substanz: 10,304 mg CO_2 und 4,195 mg H_2O

4,631 mg Substanz: 0,676 ml N_2 bei 735 Torr und 29,6°

Ber.: C 48,24 H 8,10 N 16,07

Gef.: C 48,35 H 8,07 N 15,92

IR-Banden (KBr): 1504, 1385, 1357, 1274, 1242, 1204, breite Bande bei 1107, 1032, 873 cm^{-1}.

Methylierung der Thioharnstoffe

Man löste den Thioharnstoff in trockenem Äther oder Aceton, setzte Methyljodid im Überschuß zu und ließ die jeweils angegebene Zeit bei Raumtemperatur stehen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und zur Elementaranalyse durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Äther

gereinigt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die abgesaugten Kristalle bzw. den Rückstand, der nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten wurde.

N,N'-Bis-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18a)

6,5 g (0,025 Mol) N,N'-Bis-(3-oxa-pentamethylen)-thioharnstoff und 6,4 g (0,045 Mol) Methyljodid wurden in 60 ml Aceton zusammengegeben und 4 Stunden stehengelassen. Man erhielt farblose Kristalle. Schmp. ab 170° Zersetzung.

Ausbeute: 9,8 g = 91 % der Theorie

Analyse: $C_{10}H_{19}JN_2O_2S$ (358,25)

4,641 mg Substanz: 5,693 mg CO_2 und 2,222 mg H_2O

4,286 mg Substanz: 0,299 ml N_2 bei 729 Torr und 26,7°

Ber.: C 33,53 H 5,35 N 7,82

Gef.: C 33,40 H 5,35 N 7,62

Jodidbestimmung:

1,1302 g Substanz: 31,55 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 35,42 Gef.: J 35,43

IR-Banden (KBr): 1564, 1431, 1353, 1299, 1271, 1260, 1108, 1064, 1037, 1023, 992, 972, 868, 851, 838 cm^{-1}.

N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18b)

8,7 g (0,05 Mol) N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-thioharnstoff (17a) und 10,6 g (0,075 Mol) Methyljodid wurden

in 75 ml Aceton umgesetzt. Es wurde 1/4 Stunde erwärmt und dann 4 Stunden stehen gelassen. Durch Zugabe von Äther und Reiben kristallisierte das Salz. Umkristallisiert wurde aus Essigester. Man erhielt farblose Kristalle. Schmp. 104 - 106°.

Ausbeute: 13,4 g = 85 % der Theorie

Analyse: $C_8H_{17}JN_2OS$ (316,22)

Ber.: C 30,39 H 5,42 N 8,86

Gef.: C 29,98 H 5,55 N 8,91

Jodidbestimmung:

514,5 mg Substanz: 16,4 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 40,13 Gef.: J 40,45

IR-Banden (KBr): 1585, 1431, 1402, 1361, 1277, 1253, 1131, 1114, 1062, 1030, 871 cm^{-1}.

N,N-Dimethyl-N'-pentamethylen-S-methyl-isothiuronium-jodid (18d)

12,9 g (0,075 Mol) N,N-Dimethyl-N'-pentamethylen-thioharnstoff wurden mit 15,6 g (0,11 Mol) Methyljodid in 150 ml Aceton umgesetzt und 2 Stunden stehen gelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein zähflüssiger Rückstand, der nach 3 Tagen kristallisierte. Die farblosen Kristalle waren hygroskopisch.

Ausbeute: 17,8 g = 76 % der Theorie

Analyse: $C_9H_{19}JN_2S$ (314,24)

Jodidbestimmung:

231,7 mg Substanz: 7,3 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 40,39 Gef.: J 39,97

N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18f)

3,6 g (0,019 Mol) N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-thioharnstoff wurden mit 4,1 g (0,029 Mol) Methyljodid in 80 ml Äther versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Man erhielt farblose Kristalle. Schmp. ab 158° unter Zersetzung.

Ausbeute: 5,8 g = 92 % der Theorie

Analyse: $C_{10}H_{23}JN_2S$ (330,29)

3,902 mg Substanz: 5,194 mg CO_2 und 2,456 mg H_2O

4,612 mg Substanz: 0,349 ml N_2 bei 733 Torr und 30,8°

Ber.: C 36,37 H 7,02 N 8,48

Gef.: C 36,32 H 7,04 N 8,20

Jodidbestimmung:

66,8 mg Substanz: 2,05 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 38,42 Gef.: J 38,80

IR-Banden (KBr): 1568, 1489, 1445, 1407, 1378, 1321, 1237, 1188, 1159, 1120, 1103, 896 cm^{-1}.

N,N-Diäthyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18g)

8,1 g (0,045 Mol) N,N-Diisopropyl-thiocarbaminsäurechlorid (s.unter 16a) in 150 ml Äther wurden mit 9,0 g (0,12 Mol) in 50 ml Äther umgesetzt. Nach 2 Tagen war die Reaktion vollständig. Das Hydrochlorid wurde abgesaugt und die Lösung mit 10,0 g (0,07 Mol) Methyljodid versetzt. Nach 24 Stunden war vollständige Methylierung eingetreten. Man erhielt farblose Kristalle. Schmp. ab 145° Zersetzung.

Ausbeute: 9,9 g = 61 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{27}JN_2S$ (358,34)

4,245 mg Substanz: 6,251 mg CO_2 und 2,811 mg H_2O

5,39 mg Substanz: 0,365 ml N_2 bei 738,5 Torr und 29,1°

Ber.: C 40,22 H 7,60 N 7,82

Gef.: C 40,18 H 7,41 N 7,43

Jodidbestimmung:

226,9 mg Substanz: 6,4 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 35,44 Gef.: J 35,80

N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18h)

12 g (0,064 Mol) N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-thioharnstoff und 14 g (0,1 Mol) Methyljodid wurden in 150 ml Äther zusammengegeben und 2 Tage stehen gelassen. Die farblosen Kristalle sind hygroskopisch. Schmp. 122 - 123°.

Ausbeute: 19,9 g Rohprodukt = 95 % der Theorie

Analyse: $C_{10}H_{23}JN_2S$ (330,29)

3,53 mg Substanz: 4,714 mg CO_2 und 2,223 mg H_2O

4,367 mg Substanz: 0,32 ml N_2 bei 738,5 Torr und 26,8°

Ber.: C 36,37 H 7,02 N 8,48

Gef.: C 36,44 H 7,05 N 8,11

IR-Banden (KBr): 1554, 1463, 1431, 1410, 1322, 1233, breite Bande bei 1118, 777 cm^{-1}.

N,N,N',N'-Tetraisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18i)

23 g (0,2 Mol) Thiophosgen wurden in 250 ml trockenes Benzol gegeben und unter Eiskühlung 81 g (0,8 Mol) Diisopropylamin in 200 ml Benzol hinzugetropft. Nach 1 Stunde wurde das Eisbad entfernt und 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abnutschen des Hydrochlorids wurden sofort 43 g (0,3 Mol) Methyljodid hinzugefügt und nach 24 Stunden nochmals filtriert. Nach 2 Tagen fielen gelbe Kristalle aus. Schmp. ab 150° Zersetzung.

Ausbeute: 15,5 g methylierter Thioharnstoff = 20 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{31}JN_2S$ (386,39)

4,273 mg Substanz: 6,8 mg CO_2 und 3,089 mg H_2O

3,515 mg Substanz: 0,215 ml N_2 bei 428,5 Torr und 26,9°

8,611 mg Substanz: 5,17 mg $BaSO_4$

Ber.: C 43,52 H 8,09 N 7,26 S 8,30

Gef.: C 43,43 H 8,09 N 6,67 S 8,24

Jodidbestimmung:

192,1 mg Substanz: 4,85 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 32,87 Gef.: J 32,04

IR-Banden (KBr): 1516, 1414, 1380, 1282, 1194, 1163, 1133, 1087, 731 cm^{-1}.

N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18l)

14 g (0,055 Mol) N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-thioharnstoff wurden mit 14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid in 200 ml Äther umgesetzt. Es wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann

noch 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man erhielt farblose Kristalle. Schmp. 160 - 165° unter Zersetzung.

Ausbeute: 19,5 g = 89 % der Theorie

Analyse: $C_{16}H_{19}JN_2S$ (398,32)

3,417 mg Substanz: 6,06 mg CO_2 und 1,572 mg H_2O

3,234 mg Substanz: 0,218 ml N_2 bei 729,5 Torr und 25,1°

Ber.: C 48,25 H 4,81 N 7,03

Gef.: C 48,40 H 5,15 N 7,40

Jodidbestimmung:

104 mg Substanz: 2,65 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 31,86 Gef.: J 32,34

IR-Banden (KBr): 1587, 1535, 1484, 1395, 1374, 1278, 1114, 1025, 992, 782, 767, 699 cm^{-1}.

N,N,N',N'-Tetraphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18m)

3,8 g (0,01 Mol) N,N,N',N'-Tetraphenyl-thioharnstoff wurden mit 7,1 g (0,05 Mol) Methyljodid in 800 ml Äther versetzt und 2 Wochen stehengelassen. Man erhielt gelb -orange gefärbte Kristalle. Schmp. ab 190° Zersetzung.

Ausbeute: 4,9 g = 94 % der Theorie

Analyse: $C_{26}H_{23}JN_2S$ (522,47)

4,34 mg Substanz: 9,508 mg CO_2 und 1,708 mg H_2O

4,113 mg Substanz: 0,195 ml N_2 bei 731,5 Torr und 31,3°

Ber.: C 59,77 H 4,44 N 5,36

Gef.: C 59,78 H 4,40 N 5,13

Jodidbestimmung:

314,1 mg Substanz: 5,95 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung

Ber.: J 24,29 Gef.: J 24,04

Darstellung der 6,6-Diamino-fulvene aus Cyclopentadienyl-natrium und methylierten Thioharnstoffen

Aus einer Suspension von Natriumhydrid in Paraffin oder einer Suspension von metallischem Natrium in Tetrahydrofuran wurde in einem Vierhalskolben mit frisch destilliertem Cyclopentadien eine Lösung von Cyclopentadienyl-natrium in Tetrahydrofuran hergestellt (unter Feuchtigkeitsausschluß und Reinststickstoff als Inertgas). Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung ließ man noch 1/2 Stunde weiterrühren und gab dann nach und nach den methylierten Thioharnstoff aus einer Einfüllbirne für Trockensubstanzen hinzu. Die rosa gefärbte Lösung nahm eine gelbbraune bis dunkelbraune Färbung an. Man ließ den Reaktionsansatz 2 Stunden weiterrühren und schüttelte dann mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung durch. Die Phasen wurden in einem Scheidetrichter getrennt, die organische Phase mit Calciumsulfat getrocknet und das Tetrahydrofuran vorsichtig am Rotationsverdampfer abgezogen. Es blieb ein brauner Rückstand, der zuerst bei Raumtemperatur mit Petroläther gewaschen wurde - wenn man von einer Natriumhydrid-Paraffinsuspension ausgegangen war - und dann mit Ligroin und Aktivkohle auf dem Wasserbad behandelt wurde. Wo nicht anders angegeben, wurde dann nochmals aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeuten sind nach einmaligem Umkristallisieren errechnet.

6,6-Bis-morpholino-fulven (21a)

Zu einer Lösung von 5,3 g (0,06 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 180 ml Tetrahydrofuran wurden 10,7 g (0,03 Mol) N,N'-Bis-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18a) hinzugesetzt. Man kristallisierte aus Aceton bei -55° um und erhielt gelbe Nadeln. Schmp. 186 - 188°.

Ausbeute: Rohausbeute 7,0 g = 94 % der Theorie, nach einmaligem Umkristallisieren 6,0 g = 81 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{20}N_2O_2$ (248,33)

4,054 mg Substanz: 10,056 mg CO_2 und 2,922 mg H_2O

4,312 mg Substanz: 0,446 ml N_2 bei 732,5 Torr und 27,4°

Ber.:	C 67,71	H 8,12	N 11,28
Gef.:	C 67,69	H 8,07	N 11,33

IR-Banden (bis 1300 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1540, 1480, 1433, 1368, 1340, 1299, 1264, 1242, 1206, 1175, 1118, 1068, 1033, 1019, 1001, 942, 909, 736, 697 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 263 nm ($\log \varepsilon = 4,42$); λ_{max} 350 nm ($\log \varepsilon = 4,48$)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 2 Multipletts (je 8 H) bei 3,60 ppm bzw. 3,90 ppm und Singulett (4 H) bei 6,43 ppm.

6-Dimethylamino-6-morpholino-fulven (21b)

8,8 g (0,1 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 200 ml Tetrahydrofuran wurden mit 15,8 g (0,05 Mol) N,N-Dimethyl-N'-(3-oxa-pentamethylen)-S-methyl-isothiuronium-jodid (18b) umgesetzt. Man

erhielt gelbe Kristalle. Schmp. 90°.

Ausbeute: Rohausbeute 9,2 g = 89 % der Theorie, nach einmaligem Umkristallisieren 5,7 g = 55 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{18}N_2O$ (206,29)

3,449 mg Substanz: 8,829 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O

4,589 mg Substanz: 0,563 ml N_2 bei 734,5 Torr und 27,4°

Ber.: C 69,87 H 8,80 N 13,58

Gef.: C 69,86 H 8,73 N 13,47

IR-Banden (bis 1300 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2):
1548, 1512, 1442, 1410, 1365, 1338, 1308, 1270, 1248, 1199, 1117, 1105, 1070 (Schulter bei 1060), 1037, 1020, 1005, 943, 916, 886, 736, 706 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 260 nm ($\log \varepsilon = 4,02$) und λ_{max} 348 nm ($\log \varepsilon = 4,49$)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (6 H) bei 3,12 ppm; 2 Multipletts (je 4 H) bei 3,47 bzw. 3,83 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,37 ppm.

6,6-Bis-piperidino-fulven (21c)

8,8 g (0,1 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 200 ml Tetrahydrofuran wurden mit 17,7 g (0,05 Mol) N,N'-Bis-pentamethylen-S-methyl-isothiuronium-jodid (18c) umgesetzt. Die gelben Kristalle schmolzen bei 150 - 151°.

Ausbeute: 9,3 g = 76 % der Theorie

Analyse: $C_{16}H_{24}N_2$ (244,38)

2,893 mg Substanz: 8,357 mg CO_2 und 2,604 mg H_2O

3,949 mg Substanz: 0,405 ml N_2 bei 735,5 Torr und 27,3°

Ber.: C 78,64 H 9,90 N 11,46

Gef.: C 78,83 H 9,97 N 11,28

IR-Banden (bis 1300 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1530, breite Bande 1425, 1371, 1357, 1335, 1251, 1197, 1160, 1131, 1116, 1068, 1029 (Schulter bei 1037), 944, 932, 854, 735, 702 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 265 nm ($\log \varepsilon$ = 4,4) und λ_{max} 351 nm ($\log \varepsilon$ = 4,51)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): breites Singulett (12 H) bei 1,68 ppm; breites Singulett (8 H) bei 3,47 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,36 ppm.

6-Dimethylamino-6-piperidino-fulven (21d)

2,8 g (0,032 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 100 ml Tetrahydrofuran wurden mit 5,0 g (0,016 Mol) N,N-Dimethyl-N'-pentamethylen-S-methyl-isothiuronium-jodid (18d) umgesetzt. Schmp. der gelben Nadeln: 76° (aus Äther bei -50°).

Ausbeute: 2,0 g = 62 % der Theorie

Analyse: $C_{13}H_{20}N_2$ (204,32)

3,363 mg Substanz: 9,429 mg CO_2 und 2,987 mg H_2O

4,008 mg Substanz: 0,494 ml N_2 bei 727,5 Torr und 27°

Ber.: C 76,42 H 9,87 N 13,71

Gef.: C 76,51 H 9,94 N 13,43

IR-Banden (KBr): 1540, 1503, 1446, 1402, 1360, 1323, 1242, 1207, 1141, 1123, 1105, 1066, 1053, 1026, 1003, 942, 906, 883, 855, 842, 733, 722, 706, 699 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 264 nm ($\log \varepsilon$ = 4,05) und λ_{max} 345 nm ($\log \varepsilon$ = 4,55)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): breites Singulett (6 H) bei 1,70 ppm; scharfes Singulett (6 H) bei 3,14 ppm; Triplett (4 H) bei 3,47 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,42 ppm.

6,6-Bis-diäthylamino-fulven (21e)

5,3 g (0,06 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 150 ml Tetrahydrofuran wurden mit 9,9 g (0,03 Mol) N,N,N',N'-Tetraäthyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18e) umgesetzt. Die gelben Kristalle erhielt man aus Äther bei -70°. Schmp. 66°.

Ausbeute: 3,9 g = 59 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{24}N_2$ (220,36)

3,587 mg Substanz: 10,054 mg CO_2 und 3,599 mg H_2O

3,436 mg Substanz: 0,417 ml N_2 bei 714,5 Torr und 27,5°

Ber.: C 76,31 H 10,98 N 12,71

Gef.: C 76,49 H 11,23 N 12,96

IR-Banden (bis 1300 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1535, 1435, 1372, 1343, 1277, 1236, 1192, 1147, 1112, 1071, 1022, 912, 826, 738, 712 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 269 nm ($\log \varepsilon$ = 4,03) und λ_{max} 352 nm ($\log \varepsilon$ = 4,47).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Triplett (12 H) bei 1,15 ppm; Quadruplett (8 H) bei 3,53 ppm und Singulett (4 H) bei 6,37 ppm.

6-Dimethylamino-6-diisopropylamino-fulven (21f)

Zu einer Lösung von 3,0 g (0,034 Mol) Cyclopentadienylnatrium in 100 ml Tetrahydrofuran wurden 5,6 g (0,017 Mol) N,N-Dimethyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18f) gegeben. Der braune Rückstand wurde auf eine neutrale Aluminiumoxidsäule gebracht und nach Auswaschen des Paraffins mit Petroläther mit Äther eluiert. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand an der Ölpumpe mit einem Retortenbügel destilliert. Die Fraktion zwischen 120° und 130° bei 0,4 Torr wurde aufgefangen. Sie kristallisierte. Aus Ligroin bei 4° wurde umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Schmp. 37°.

Ausbeute: 1,55 g = 41 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{24}N_2$ (220,36)

2,057 mg Substanz: 5,749 mg CO_2 und 2,062 mg H_2O

4,751 mg Substanz: 0,542 ml N_2 bei 727 Torr und 26,6°

Ber.: C 76,31 H 10,98 N 12,71

Gef.: C 76,27 H 11,22 N 12,43

IR-Banden (bis 1200 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1545, 1493, 1362, 1263, 1191, 1098, 1071, 1055, 1013, 928, 737 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 278 nm ($\log \varepsilon$ = 4,7) und λ_{max} 355 nm ($\log \varepsilon$ = 4,29).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Dublett (12 H) bei 1,30 ppm; Singulett (6 H) bei 3,12 ppm; Septett (2 H) bei 3,92 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,33 ppm.

6-Diäthylamino-6-diisopropylamino-fulven (21g)

4,9 g (0,056 Mol) Cyclopentadienyl-natrium in 150 ml Tetrahydrofuran wurden mit 10,0 g (0,028 Mol) N,N-Diäthyl-N',N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18g) umgesetzt. Nach der Destillation an der Ölpumpe mit einem Retortenbügel erhielt man ein gelbes, zähflüssiges Öl. Sdp. 105 - 110° / 0,02 Torr.

Ausbeute: 2,9 g = 42 % der Theorie

Analyse: $C_{16}H_{28}N_2$ (248,42)

5,767 mg Substanz: 16,344 mg CO_2 und 5,695 mg H_2O

3,174 mg Substanz: 0,319 ml N_2 bei 736,5 Torr und 29,3°

Ber.: C 77,36 H 11,36 N 11,28

Gef.: C 77,34 H 11,05 N 11,26

IR-Banden (bis 1250 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2):
1534, 1361, 1289, 1233, 1191, 1098, 1068, 1025, 914, 736 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 289 nm ($\log \varepsilon$ = 4,77) und
λ_{max} 360 nm ($\log \varepsilon$ = 4,43)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Triplett und Dublett überlagert (18 H) bei 1,18 ppm; Quadruplett (4 H) bei 3,50 ppm; Septett (2 H) bei 4,00 ppm und angedeutetes Multiplett (4 H) bei 6,27 ppm.

6,6-Bis-methylisopropylamino-fulven (21h)

7,0 g (0,08 Mol) Cyclopentadienyl-natrium wurden in 180 ml Tetrahydrofuran mit 13,2 g (0,04 Mol) N,N'-Dimethyl-N,N'-diisopropyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18h) umgesetzt. Man destillierte an der Ölpumpe mit einem Retortenbügel. Die

Fraktionen ab 145° bei 0,3 Torr entsprachen dem Fulven. Das gelbe Öl kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Äther bei -30° erhielt man hellgelbe Kristalle. Schmp. 55°.

Ausbeute: 3,7 g = 43 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{24}N_2$ (220,36)

4,6 mg Substanz: 12,889 mg CO_2 und 4,484 mg H_2O

4,233 mg Substanz: 0,476 ml N_2 bei 736 Torr und 27,3°

Ber.: C 76,31 H 10,98 N 12,71

Gef.: C 76,46 H 10,91 N 12,38

IR-Banden (KBr): 1520, 1500, 1395, 1358, 1202, 1103, 1057, 1034, 939, 872, 738, 707 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 263 nm ($\log \varepsilon$ = 4,9) und λ_{max} 355 nm ($\log \varepsilon$ = 4,43).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Dublett (12 H) bei 1,28 ppm; Singulett (6 H) bei 2,87 ppm; Septett (2 H) bei 4,22 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,30 ppm.

6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulven (21i)

2,2 g (0,025 Mol) Cyclopentadienyl-natrium wurden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 4,0 g (0,012 Mol) N,N,N'-Trimethyl-N'-phenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18k) umgesetzt. Der braune zähe Rückstand wurde an der Ölpumpe mit einem Retortenbügel destilliert. Man erhielt ein gelbes Öl. Sdp. 145-150° / 0,2 Torr.

Ausbeute: 1,7 g = 62 % der Theorie

Analyse: $C_{15}H_{18}N_2$ (226,33)

3,619 mg Substanz: 10,613 mg CO_2 und 2,752 mg H_2O

4,905 mg Substanz: 0,545 ml N_2 bei 729 Torr und 27,2°

Ber.: C 79,61 H 8,02 N 12,38

Gef.: C 80,03 H 8,51 N 12,12

IR-Banden (bis 1250 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1565, (Schulter bei 1600), 1493, 1372, 1257, 1122 (Schulter bei 1134), 1102, 1075, 1027, 1003, 921, 863, 740 (Schulter bei 755), 709, 693 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 299 nm ($\log \varepsilon$ = 4,64) und λ_{max} 365 nm ($\log \varepsilon$ = 4,19).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (6 H) bei 2,92 ppm; Singulett (3 H) bei 3,38 ppm; Multiplett (4 H) bei 6,33 ppm und Aromatensignale (5 H) von 6,74 bis 7,42 ppm.

6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (21k)

2,0 g (0,022 Mol) Cyclopentadienyl-natrium wurden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 4,4 g (0,011 Mol) N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18i) umgesetzt. Man erhielt gelb-orange gefärbte Kristalle. Schmp. 145 - 146°.

Ausbeute: 2,5 g = 78 % der Theorie

Analyse: $C_{20}H_{20}N_2$ (288,4)

3,561 mg Substanz: 10,857 mg CO_2 und 2,223 mg H_2O

3,748 mg Substanz: 0,319 ml N_2 bei 735,5 Torr und 27,7°

Ber.: C 83,30 H 6,99 N 9,71

Gef.: C 83,20 H 6,99 N 9,35

IR-Banden (bis 1250 cm^{-1} in CH_2Cl_2, bis 650 cm^{-1} in CS_2): 1565, 1497, 1375, 1320, 1115, 1097, 1076, 890, 757, 744, 705, 692 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 379 nm ($\log \varepsilon = 4{,}64$)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (6 H) bei 3,52 ppm; Multiplett (4 H) bei 6,51 ppm und Aromatensignale (10 H) von 6,77 bis 7,43 ppm.

6,6-Bis-diphenylamino-fulven (211)

5,0 g (0,0095 Mol) N,N,N',N'-Tetraphenyl-S-methyl-isothiuronium-jodid (18m) wurden in 80 ml Tetrahydrofuran mit 1,8 g (0,01 Mol) Cyclopentadienyl-natrium umgesetzt. Der braune zähe Rückstand wurde mit wenig Äther auf eine neutrale Aluminiumoxidsäule gebracht und mit Petroläther eluiert. Man erhielt wieder einen braunen Rückstand, der aber nach 2 Tagen kristallisierte. Umkristallisiert wurde aus Äther unter Abkühlen auf -30°. Schmp. ab 145° unter Zersetzung.

Ausbeute: 595 mg = 15 % der Theorie

Analyse: $C_{30}H_{24}N_2$ (412,54)

2,12 mg Substanz: 6,775 mg CO_2 und 1,105 mg H_2O

2,816 mg Substanz: 0,175 ml N_2 bei 731 Torr und $27{,}1^{\circ}$

Ber.:	C 87,35	H 5,86	N 6,79
Gef.:	C 87,21	H 5,83	N 6,79

IR-Banden (KBr): 1589, 1555, 1490, 1371, 1346, 1303, 1264, 1223, 1080, 1068, 1025, 1004, 907, 894, 797, 756, 746 und 694 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 303 nm ($\log \varepsilon = 4,21$) und λ_{max} 342 nm ($\log \varepsilon = 4,05$)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (4 H) bei 5,94 ppm und Multiplett (20 H) bei 7,06 ppm.

6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) aus Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid

46,0 g (0,27 Mol) Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) wurden in 150 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Methylenchlorid suspendiert, in einem Eis-Kochsalz-Bad gekühlt und dann mit 18,0 g (0,27 Mol) Cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend wurden 55,0 g (0,54 Mol) Triäthylamin in 50 ml Tetrahydrofuran hinzugetropft. Nach etwa 1/4 Stunde begann sich das Reaktionsgemisch gelblich zu färben. Nach 4 Stunden wurden nochmals 5,0 g Cyclopentadien hinzugefügt und nach einer weiteren Stunde das Kühlbad entfernt. Man ließ 12 Stunden bei Raumtemperatur weiterrühren. Die ausgefallenen Salze wurden abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und der braune Rückstand mit Ligroin behandelt. Schmelzpunkt und spektroskopische Daten stimmten mit identischem Material überein.

Ausbeute: 30,5 g = 69 % der Theorie

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (12 H) bei 3,11 ppm und Multiplett (4 H) bei 6,38 ppm.

6,6-Bis-piperidino-fulven (21c) aus N,N,N',N'-Bis-pentamethylen-chlorformamidinium-chlorid

10,0 g (0,04 Mol) N,N,N',N'-Bis-pentamethylen-chlorformamidinium-chlorid (23b)[14] wurden in 150 ml Tetrahydrofuran und wenig Methylenchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur mit 2,6 g (0,04 Mol) Cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran portionsweise versetzt. 8,0 g (0,08 Mol) Triäthylamin in 20 ml Tetrahydrofuran wurden langsam zugetropft. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurde der Niederschlag abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Ligroin behandelt. Der Schmelzpunkt und alle spektroskopischen Daten stimmten mit identischem Material überein.
Ausbeute: 6,2 g = 64 % der Theorie.

6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulven (21i) aus N,N,N'-Trimethyl-N'-phenyl-chlorformamidinium-chlorid

Zur Darstellung von 21i nach der für 21c beschriebenen Methode wurden 13,0 g (0,056 Mol) N,N,N'-Trimethyl-N'-phenyl-chlorformamidinium-chlorid (23c) in 50 ml Tetrahydrofuran, 3,7 g (0,056 Mol) Cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran und 11,5 g (0,112 Mol) Triäthylamin in 30 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach dem Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an der Ölpumpe mit einem Retortenbügel im Luftbad destilliert. Sdp. 145 - 150° / 0,2 Torr. Die Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten stimmten mit identischem Material überein.
Ausbeute: 3,5 g = 28 % der Theorie

6-Dimethylamino-6-methylmercapto-fulven (26) aus N,N-Dimethyl-methylmercapto-formamid-chlorid

12,0 g (0,068 Mol) N,N-Dimethyl-methylmercapto-formamid-chlorid (25) in 100 ml Tetrahydrofuran wurden mit 4,5 g (0,068 Mol) Cyclopentadien in 15 ml Tetrahydrofuran und 14,0 g (0,136 Mol) Triäthylamin in 30 ml Tetrahydrofuran wie vorher für 21c beschrieben umgesetzt. Der Rückstand wurde mit Ligroin behandelt. Schmp. 35° (Literatur 36°).

Ausbeute: 3,1 g = 27 % der Theorie

Das IR-Spektrum dieses Produktes stimmte in Lage und Intensität aller Banden mit dem Spektrum identischen Materials überein.

6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b)

Weg a: 5,0 g (0,105 Mol Natriumhydrid) einer 50-proz. Natriumhydrid-Suspension in Paraffin wurden in 100 ml Tetrahydrofuran und wenig Methylenchlorid aufgeschwemmt und langsam unter Reinststickstoff und Feuchtigkeitsausschluß mit 2,3 g (0,035 Mol) Cyclopentadien versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung ließ man vorsichtig 3,4 g (0,035 Mol) frisch destillierten Chlorameisensäuremethylester hinzutropfen. Dabei beobachtete man zunächst eine Verfärbung von rosa nach gelbgrau und dann nach ziegelrot. Der Ansatz wurde 1 Stunde weitergerührt und danach das Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) dazugegeben. Man erwärmte 3 Stunden unter Rückfluß, saugte dann die ausge-

fallenen Salze ab und gab das nach Abziehen des Lösungsmittels bleibende zähe rotbraune Rohprodukt auf eine neutrale Aluminiumoxidsäule. Man eluierte mit Benzol und erhielt 1,34 g feiner, fast farbloser Kristalle. Sie wurden auf einer präparativen Schichtchromatographieplatte (50 g Kieselgel PF_{254} + 125 g Wasser für eine Platte von 20 x 40 cm) mit Benzol/Chloroform/Äthanol (40:60:10) durch 3-maliges Laufenlassen weiter gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man farblose Kristalle. Schmp. 135°.

Ausbeute: 1,34 g = 17,2 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222,29)

3,578 mg Substanz: 8,506 mg CO_2 und 2,621 mg H_2O

4,637 mg Substanz: 0,519 ml N_2 bei 732,5 Torr und 25,7°

Ber.: C 64,84 H 8,16 N 12,60

Gef.: C 64,88 H 8,20 N 12,33

IR-Banden (KBr): 1684, 1586, 1487, 1395, 1379, 1280, 1215, 1175, 1084, 960, 914, 896, 842, 770, 714 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 257 nm ($\log \varepsilon$ = 4,31) und λ_{max} 352 nm ($\log \varepsilon$ = 4,52).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (12 H) bei 3,10 ppm; Singulett (3 H) bei 3,76 ppm; Quadruplett (1 H) bei 6,17 ppm; Quadruplett (1 H) bei 6,68 ppm und Triplett (1 H) bei 6,97 ppm.

Weg b: Eine Lösung von 280 mg (0,001 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c) in 20 ml Methanol wurde mit 108 mg (0,001 Mol) Phenylhydrazin 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 200 mg farblose

Kristalle isoliert (90 % der Theorie), die laut Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem auf Weg a erhaltenen Produkt identisch waren.

6,6-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-fulven (34c)

11,5 g (0,24 Mol Natriumhydrid) einer 50-proz. Natriumhydrid-Paraffinsuspension wurden in 200 ml Tetrahydrofuran und wenig Methylenchlorid mit 4,0 g (0,06 Mol) Cyclopentadien, 11,7 g (0,12 Mol) Chlorameisensäuremethylester und 10,5 g (0,06 Mol) Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) umgesetzt, entsprechend den experimentellen Angaben für 33b. Davon abweichend ließ man nach Zusatz des Chlorameisensäureesters noch 3 Stunden rühren und setzte dann nach und nach das Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid zu. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man einen rotbraunen Rückstand, der auf einer neutralen Aluminiumoxidsäule gereinigt wurde. Man eluierte zuerst mit 700 ml Methylenchlorid/Ligroin (20:80) 1,65 g fast farbloser Kristalle und dann mit 700 ml Methylenchlorid/Ligroin (30:70) 3,25 g einer rosa gefärbten Substanz. Die erste Fraktion war identisch mit dem 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (33b). Die zweite Fraktion gab nach Umkristallisieren aus Äthanol ebenfalls farblose Kristalle. Schmp. 166 - 168°.

Ausbeute: 3,25 g = 18,7 % der Theorie

Analyse: $C_{14}H_{20}N_2O_4$ (280,33)

3,397 mg Substanz: 7,466 mg CO_2 und 2,142 mg H_2O

4,829 mg Substanz: 0,426 ml N_2 bei 735 Torr und 29,7°

Ber.: C 59,98 H 7,19 N 9,99

Gef.: C 59,98 H 7,06 N 9,62

IR-Banden (KBr): 1706, 1680, 1563, 1548, 1495, 1466, 1430, 1400, 1360, 1274, 1255, 1202, 1137, 1060, 975, 933, 899, 849, 781 und 772 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 256 nm ($\log \varepsilon$ = 4,44) und λ_{max} 352 nm ($\log \varepsilon$ = 4,62).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (12 H) bei 3,09 ppm; Singulett (6 H) bei 3,75 ppm und Singulett (2 H) bei 6,80 ppm.

6,6-Bis-dimethylamino-3-cyano-fulven (37)

7,2 g (0,15 Mol Natriumhydrid) einer 50-proz. Natriumhydrid-Suspension in Paraffin wurden in 150 ml Tetrahydrofuran und wenig Methylenchlorid aufgeschwemmt. Unter Reinststickstoff und Eiskühlung wurden langsam 3,3 g (0,05 Mol) Cyclopentadien und dann eine Lösung von 3,1 g (0,05 Mol) Chlorcyan in 40 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Der Ansatz war nach Beendigung der Reaktion grau. Nach Rühren über Nacht gab man 8,6 g (0,05 Mol) Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (23a) zu, die sich sofort umsetzten. Nach 18 Stunden wurden die ausgefallenen Salze abgesaugt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde auf eine neutrale Aluminiumoxidsäule gebracht und das Reaktionsprodukt mit Benzol/Äthanol 90:10 eluiert. Man erhielt 1,71 g Rohausbeute (= 18 % der Theorie). Die Substanz wurde auf eine

präparative Chromatographieplatte zur Abtrennung der Nebenprodukte aufgetragen und wie 33b behandelt. Aus der Hauptzone mit dem größten R_f-Wert wurden feine farblose Kristalle isoliert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmelzpunkt bei 148°.

Ausbeute: 1,34 g = 14 % der Theorie

Analyse: $C_{11}H_{15}N_3$ (189,26)

3,83 mg Substanz: 9,8 mg CO_2 und 2,763 mg H_2O

3,464 mg Substanz: 0,678 ml N_2 bei 740 Torr und 26,5°

Ber.: C 69,81 H 7,99 N 22,20

Gef.: C 69,83 H 8,07 N 21,72

IR-Banden (KBr): 2175, breite Bande 1550, 1480, 1431, 1397 1361, 1315, 1224, 1175, 1154 (Schulter bei 1140), 1076, 964, 943, 892, 831, 724 cm^{-1}.

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (12 H) bei 3,12 ppm; Quadruplett (1 H) bei 6,11 ppm; Quadruplett (1 H) bei 6,32 ppm und Triplett (1 H) bei 6,65 ppm.

Versuch zur Protonierung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit Tetrafluor-borsäure

100 mg (0,0006 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) wurden in 10 ml Äther gelöst und mit 65 mg Tetrafluor-borsäure in Äther versetzt. Es trat sofort eine Trübung ein, dann schied sich ein gelbes Öl ab. Es wurde im Scheidetrichter abgetrennt, in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Calciumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der in Deuterochloroform gelöste ölige Rückstand lieferte kein einheitliches NMR-Spektrum.

Alkylierung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat

Zu einer Lösung von 5,0 g (0,025 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid wurde vorsichtig eine Lösung von 4,3 g (0,025 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) in 20 ml Methylenchlorid zugetropft. Unter Erwärmen beginnt sofort eine Reaktion. Anschließend wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 2,6 g (0,025 Mol) Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid zugesetzt, nach weiteren 2 Stunden von den ausgefallenen Salzen abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an der Ölpumpe destilliert. Bei 130° und 0,05 Torr Vakuum gingen 1,3 g eines gelben schnell dunkler werdenden Öls über.

Theoretische Ausbeute für Monoalkylprodukt: 5,0 g

Analyse: $C_{12}H_{20}N_2$ (192,31) für 6,6-Bis-dimethylamino-äthyl-fulven (40)
$C_{14}H_{24}N_2$ (220,36) für 6,6-Bis-dimethylamino-diäthyl-fulven (41)

3,936 mg Substanz: 10,885 mg CO_2 und 3,764 mg H_2O

2,546 mg Substanz: 0,315 ml N_2 bei 729 Torr und 27,2°

Ber.:	für 40	C 74,95	H 10,48	N 14,57
	für 41	C 76,31	H 10,98	N 12,71
Gef.:		C 75,47	H 10,70	N 13,50

Versuch zur Nitrierung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit Tetranitromethan

Zu einer Lösung von 230 mg 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) (0,0014 Mol) in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -30° 370 mg (0,0014 Mol) Tetranitromethan in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Es trat sofort Braunfärbung ein und nach wenigen Minuten fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Nach 1/4 Stunde wurde schnell von dem Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur ca 30°) entfernt. Es ließ sich kein definiertes Produkt isolieren.

Versuch zur Nitrierung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit Benzoylnitrat

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 850 mg (0,005 Mol) Silbernitrat in 15 ml Acetonitril wurden 820 mg (0,005 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) gegeben. Eine ebenfalls gekühlte Lösung von 700 mg (0,005 Mol) Benzoylchlorid in 5 ml Acetonitril wurde dazugetropft. Schon bei der Zugabe der Silberionen färbte sich die Lösung dunkel. Aus dem Reaktionsansatz konnte nur Benzoesäure isoliert werden.

Versuch zur Nitrierung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit Kupfer(I)-nitrat

100 mg (0,0006 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) wurden in 5 ml Acetanhydrid gelöst und bei -30° mit 150 mg (0,0012 Mol) Kupfer(I)-nitrat in 10 ml Acetanhydrid portionsweise versetzt. Nach 5 Minuten wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht. Es ließ sich auch hier kein definiertes Produkt isolieren.

Kupplung von 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) mit p-Nitro-phenyldiazonium-tetrafluoroborat

1,0 g (0,0042 Mol) p-Nitro-phenyldiazonium-tetrafluoroborat wurde in 20 ml Methanol p.a. bei 0° suspendiert. Die auf 0° abgekühlte Lösung von 700 mg (0,0042 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) in 5 ml Methanol wurde zu dem Diazonium-salz gegeben. Nach 20 Minuten Rühren bei 0° wurde das Lösungsmittel ohne Wärmezufuhr abgezogen. Es blieb eine rote Substanz zurück, die in Äthanol gelöst wurde. Die Nebenprodukte wurden bei -50° ausgefroren und das rote Fulvenium-salz mit Äther ausgefällt. Zersetzung ab 180°. Das Fulvenium-salz konnte nicht zum Fulven deprotoniert werden.

Ausbeute: 425 mg = 25 % der Theorie

Analyse: $C_{16}H_{20}BF_4N_5O_2$ (401,2)

3,386 mg Substanz: 5,975 mg CO_2 und 1,6 mg H_2O

2,607 mg Substanz: 0,327 ml N_2 bei 726,5 Torr und 27,2°

Ber.: C 47,90 H 5,02 N 17,46

Gef.: C 48,16 H 5,29 N 17,20

6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c)

3,0 g (0,02 Mol) frisch destilliertes Phosphoroxychlorid wurden langsam unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß in 20 ml trockenes Dimethylformamid getropft. Nach 15 Minuten setzte man eine Lösung von 1,64 g (0,01 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (9) in 40 ml Dimethylformamid in kleinen Portionen hinzu und ließ 1 Stunde bei Raumtemperatur weiterrühren. Dann wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden im Ölbad auf 80 - 90° gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf 15 g Eis gegossen und mit 50-proz. Natronlauge unter Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Gemisch stark alkalisch gemacht (pH 13-14). Man ließ über Nacht stehen und trennte dann die ausgefallenen Salze ab. Die Lösung wurde 10 - 15 mal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge mit Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase nur noch hellgelb gefärbt war. Nach Trocknen mit Calciumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt ließ sich aus Äthanol umkristallisieren und lieferte gelbe Kristalle vom Schmp. 150°.

Ausbeute: 570 mg = 26 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{16}N_2O_2$ (220,27)

3,902 mg Substanz: 9,298 mg CO_2 und 2,592 mg H_2O

3,957 mg Substanz: 0,45 ml N_2 bei 739 Torr und 25,9°

Ber.: C 65,43 H 7,32 N 12,72

Gef.: C 65,03 H 7,43 N 12,63

IR-Banden (KBr): 1645, 1596, 1514, 1462, 1414, 1401, 1375, 1350, 1324, 1260, 1167, 968, 882, 863, 758, 733, 679 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 353 nm ($\log \varepsilon$ = 4,17) und λ_{max} 382 nm ($\log \varepsilon$ = 4,21).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (6 H) bei 3,13 ppm; Singulett (3 H) bei 3,30 ppm; Singulett (3 H) bei 3,46 ppm; Multiplett (2 H) bei 7,17 ppm; Singulett (1 H) bei 8,93 ppm und Dublett (1 H) bei 9,75 ppm.

1-Dimethylamino-6-formyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (48)

310 mg (0,0014 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c) wurden in 5 ml Äthanol gelöst, mit 70 mg (0,0014 Mol) Hydrazinhydrat versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man eine gelbe Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol ab 195° unter Zersetzung schmolz.

Ausbeute: 186 mg = 70 % der Theorie

Analyse: $C_{10}H_{11}N_3O$ (189,22)

4,09 mg Substanz: 9,511 mg CO_2 und 2,143 mg H_2O

2,549 mg Substanz: 0,524 ml N_2 bei 724 Torr und 28°

Ber.: C 63,48 H 5,86 N 22,21

Gef.: C 63,46 H 5,86 N 22,19

IR-Banden (KBr): 3170, 3040, 1587, 1526, 1390, 1385, 1257, 1183, 899, 821, 756 cm^{-1}.

NMR-Spektrum (DMSO): Singulett (6 H) bei 3,09 ppm; Singulett (2 H) bei 7,10 ppm, Singulett (2 H , ursprüngliches Aldehydproton und Pyridazinringproton) bei 8,93 ppm und breites Singulett bei 12,20 ppm.

6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a)

Bis zur Alkalisierung wurde mit gleichen Substanzmengen genauso verfahren wie für 44c beschrieben. Dann wurde mit 50-proz. Natronlauge, aber nur bis etwa pH 8 neutralisiert und anschließend entsprechend der Vorschrift für 44c aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 206 - 208°.

Ausbeute: 815 mg = 37 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{16}N_2O_2$ (220,27)

4,344 mg Substanz: 10,42 mg CO_2 und 2,863 mg H_2O

3,542 mg Substanz: 0,404 ml N_2 bei 726,5 Torr und 28,3°

Ber.: C 65,43 H 7,32 N 12,72

Gef.: C 65,46 H 7,34 N 12,35

IR-Banden (KBr): 1626, 1590, 1534, 1462, 1402, 1329, 1267, 1176, 978, 893, 864, 837, 731, 717 cm^{-1}.

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 301 nm ($\log \varepsilon$ = 4,54) und λ_{max} 346 nm ($\log \varepsilon$ = 4,44).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett (12 H) bei 3,17 ppm; Singulett (2 H) bei 6,92 ppm und Singulett (2 H) bei 9,73 ppm.

Aus diesem Ansatz ließ sich auch das 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulven (44c) isolieren. Dazu alkalisierte man die wäßrige Phase nach dem Ausschütteln mit Chloroform weiter bis auf pH 13-14 (wieder mit 50-proz. Natronlauge). Dann verfuhr man nochmal, wie schon oben beschrieben. Man erhielt allerdings nur geringe Substanzmengen von 44c: 70 mg = 3 %.

6-Bis-dimethylamino-methyliden-cyclopenta[d]pyridazin (49)

286 mg (0,0013 Mol) 6,6-Bis-dimethylamino-3,4-diformyl-fulven (44a) wurden in 8 ml Äthanol unter Erwärmen gelöst und mit 65 mg Hydrazinhydrat versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich ein feiner roter Niederschlag. Man ließ den Ansatz 1 Stunde im Dunkeln stehen und saugte den Niederschlag dann schnell ab. Die Substanz ist leicht zersetzlich und unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zersetzung ab 155°.

Ausbeute: 210 mg = 75 % der Theorie

Analyse: $C_{12}H_{16}N_4$ (216,29)

4,029 mg Substanz: 8,91 mg CO_2 und 2,82 mg H_2O

2,16 mg Substanz: 0,524 ml N_2 bei 727 Torr und 26°

Ber.: C 66,64 H 7,46 N 25,91

Gef.: C 60,35+) H 7,84 N 26,49

NMR-Spektrum (CF_3COOD): Singulett (12 H) bei 3,38 ppm; Singulett (2 H) bei 9,47 ppm (Ringprotonen) und Singulett (2 H) bei 12,83 ppm (ursprüngliche Aldehydprotonen).

+) Befriedigende Analysen konnten vermutlich wegen der schnellen Oxydation der Substanz durch Luftsauerstoff nicht erhalten werde

Anhang

1) Berechnung der Aktivierungsenthalpie

Nach der Eyring-Gleichung gilt

$$\frac{1}{\tau} = \kappa \frac{T \cdot k}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

wobei κ = Wahrscheinlichkeitsfaktor (wird gleich 1 gesetzt)

T = absolute Temperatur (Koaleszenztemperatur)

k = Boltzmann Konstante

h = Plancksches Wirkungsquantum

τ = mittlere Lebensdauer des Übergangszustandes ist.

Für gilt

$$\tau = \frac{1{,}5}{\pi \cdot \Delta\nu}$$

wobei $\Delta\nu$ = maximale Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur bedeutet.

Für die Rechnung wurden folgende Werte eingesetzt:

a) für die Rotation um die C-N-Bindung c in 44c

$T = 266^{o}$ +)

$\Delta\nu = 10$ Hz++) (bei -28^{o}), daraus ergibt sich die Aktivierungsenthalpie mit 13,9 kcal/Mol+++).

+) Der Meßfehler beträgt $\pm 2^{o}$

++) Der Meßfehler wurde mit -2 Hz angenommen

+++) Aus + und ++ ergibt sich ein Fehler von ca 0,2 kcal/Mol

b) für die Rotation um die C-N-Bindung b in 44c

$T = 348^{\circ}$ +)

$\Delta\nu = 10$ Hz++) (bei -28°), daraus ergibt sich die Aktivierungsenthalpie mit 18,4 kcal/Mol+++).

c) für die Rotation um eine C-N-Bindung in 44c unter der Annahme, daß die Koaleszenztemperatur 20° beträgt

$T = 293^{\circ}$ +)

$\Delta\nu = 10$ Hz++) (bei -28°), daraus ergibt sich die Aktivierungsenthalpie mit 15,4 kcal/Mol+++)

d) für die mindestens notwendige Aktivierungsenthalpie zur Rotation um die C=C-Bindung in 44c

$T = 420^{\circ}$ +)

$\Delta\nu = 14$ Hz++) (bei -28°), daraus ergibt sich die Aktivierungsenthalpie mit 22,0 kcal/Mol+++).

2) Berechnung der Dipolmomente

Nach der Auswertungsmethode von Guggenheim[46] und Smith[47] gilt die Gleichung

$$\mu^2 = \underbrace{\frac{27\,k\,T}{4\pi N_L}}_{a} \cdot \frac{1}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} \cdot (\alpha_\varepsilon - \alpha_n)\,MG$$

worin

μ = Dipolmoment in Debeye,

a = Konstante: bei $20^{\circ} = 1{,}443 \times 10^{-37}$,

d_1 = Dichte von Benzol

ε_1 = Dielektrizitätskonstante von Benzol bei 20° und

MG = Molekulargewicht der zu bestimmenden Substanz bedeuten.

Die Größen α_ε und α_n stellen die Steigungen der Geraden $\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_1 = f(w_2)$ und $n_{1,2}^2 - n_1^2 = f(w_2)$ dar und zwar ist

$$\alpha_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_1}{w_2} \qquad \alpha_n = \frac{n_{1,2}^2 - n_1^2}{w_2}$$

Ferner bedeuten: $\varepsilon_{1,2}$ = Dielektrizitätskonstante der Lösung,

n_1 = Brechungsindex von Benzol,

$n_{1,2}$ = Brechungsindex der Lösung,

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2},$$

m_1 = Lösungsmittelmenge in Gramm und

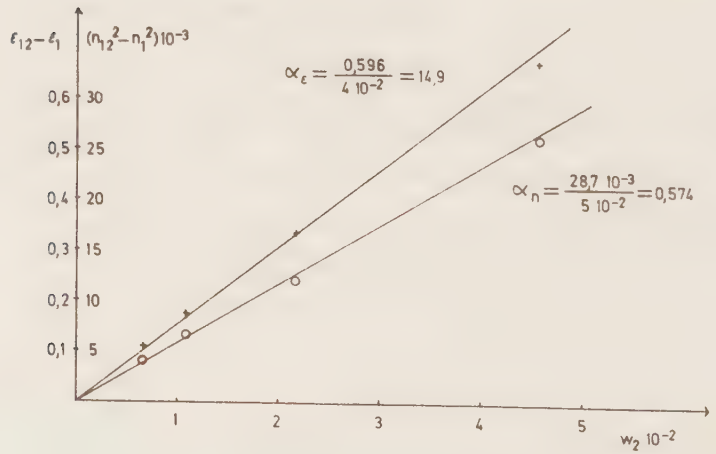
m_2 = Substanzeinwaage in Gramm.

In den folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen sind die für die Errechnung der Dipolmomente notwendigen Meßreihen enthalten (Benzol als Lösungsmittel, bei 20° gemessen).

1) Tabelle IV: Meßreihen für 6,6-Bis-piperidino-fulven (21c)

m_2	m_1+m_2	$w_2 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}-\varepsilon_1$	$n_{1,2}$	$(n_{1,2}^2 - n_1^2)10^{-3}$
1,0101	22,0565	4,5795	2,9515	0,6690	1,5097	26,2
0,4719	21,7002	2,1746	2,6162	0,3337	1,5059	12,0
0,2599	23,8890	1,0879	2,4576	0,1751	1,5032	6,6
0,1464	21,9382	0,6672	2,3931	0,1106	1,5024	1,1

Abbildung 18 : Hilfsdiagramm zur Bestimmung der Steigungen α_ε und α_n.

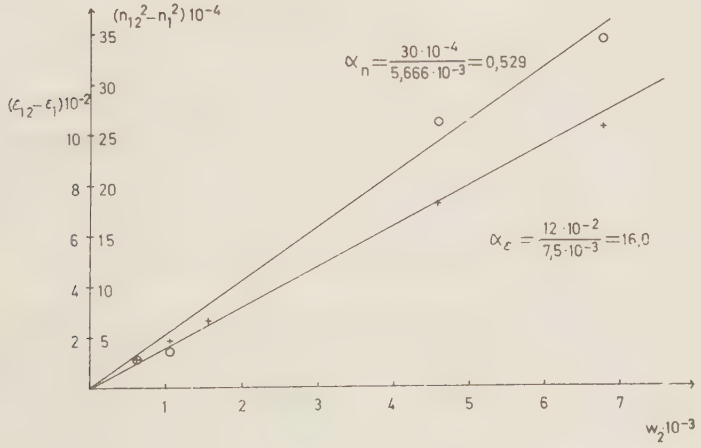


$$\mu^2 = 1,443 \cdot 10^{-37} \quad \frac{2\ 44,39}{0,879 \cdot (2,2825 + 2)^2} \cdot (14,9-0,574);\ \mu = 5,6$$

2) Tabelle V : Meßreihen für 6,6-Bis-methylisopropylamino-fulven (21h)

m_2	m_1+m_2	$w_2 \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}-\varepsilon_1$	$n_{1,2}$	$(n_{1,2}^2-n_1^2)10^{-}$
0,593	87,4244	6,783	2,3858	0,1033	1,5019	34,5
0,4012	87,5773	4,5804	2,3551	0,0726	1,5016	26,2
(0,1358	87,2683	1,5563	2,3090	0,0265	1,5013	16,18)
0,0914	87,1949	1,0478	2,3013	0,0188	1,5009	3,9
0,0546	87,4865	0,6243	2,2953	0,0128	1,50087	2,9

Abbildung 19 : Hilfsdiagramm zur Bestimmung der Steigungen α_ε und α_n.

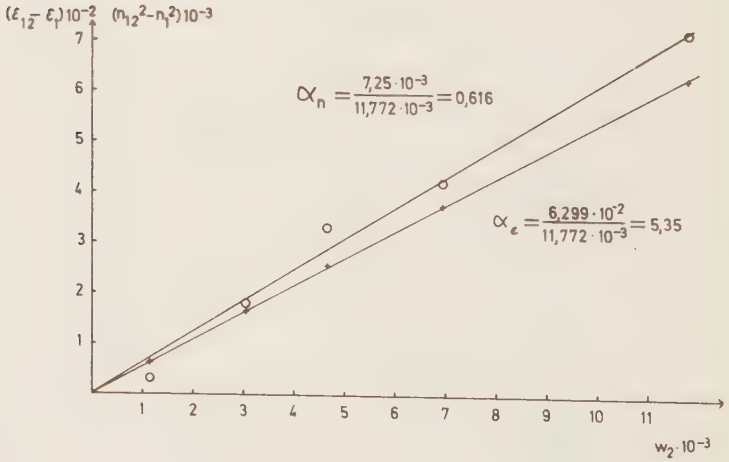


$$\mu^2 = 1,443 \cdot 10^{-37} \quad \frac{220,26}{0,879 \cdot (2,2825+2)^2} \quad (16,6 - 0,529); \quad \mu = 5,$$

3) Tabelle VI : Meßreihen für 6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (21k)

m_2	m_1+m_2	$w_2 \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_1$	$n_{1,2}$	$(n_{1,2}^2 - n_1^2)10$
0,8182	69,5048	11,772	2,3455	0,06299	1,5033	7,2
0,4656	66,9070	6,9589	2,320	0,03749	1,5023	4,2
0,3336	71,4524	4,6690	2,3085	0,02597	1,5020	3,3
0,2110	68,9719	3,0592	2,2990	0,01650	1,5015	1,8
0,0818	71,6604	1,1415	2,2888	0,00630	1,5010	0,3

Abbildung 20 : Hilfsdiagramm zur Bestimmung der Steigungen α_ε und α_n.



$$\mu^2 = 1,443 \cdot 10^{-37} \frac{288,40}{0,879\ (2,2825+2)^2} (5,35-0,616);\ \mu = 3,$$

Lebenslauf

Am 19. September 1940 wurde ich als älteste Tochter des Facharztes für Chirurgie, Dr. Friedrich Salamon und seiner Ehefrau Dr. med. Adolfine, geb. Mewaldt in Berlin geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Preetz/Holst. vom Februar 1947 bis Ostern 1951 trat ich in die Quinta der Kieler Gelehrtenschule ein, wo ich am 5. Februar 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Löwen-Apotheke Preetz/Holst. schloß ich am 16. März 1961 mit dem Vorexamen ab. Nach 2 Vorsemestern ohne Laborplatz an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen begann ich dort das Studium der Pharmazie im Sommersemester 1962. Am 23. April 1965 beendete ich es mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung.

Im Anschluß an das Studium war ich zwei Monate bei einer englischen Pharmazeutischen Firma in der galenischen Entwicklungsabteilung tätig.

Im Wintersemester 1965/66 nahm ich an dem Praktikum für Fortgeschrittene am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg teil. Seit April 1966 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Hartke an der vorliegenden Dissertation.

Im Oktober 1966 erhielt ich am hiesigen Institut die Stelle einer wissenschaftlichen Hilfskraft.

Meine Bestallung als Apothekerin bekam ich im Februar 1967.

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten: Auterhoff, Bader, Bergner, Böhme, Bünning, Cyran, Graf, Hanack, Hartke, W. Hückel, Hummel, Kirmse, Krüger, Lembeck, Mägdefrau, Möhrle, Eu. Müller, Nultsch, Rüdorff, Schmidt und Stumpp.